N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en tout

la THESE

présentée

pour l'obtention du

grade de DOCTEUR ES SCIENCES

Physique théorique moléculaire

à

l'UNIVERSITE DE PARIS VI

par

Monsieur **FELER Guy William**

Sujet de la Thèse : **Relations entre la réactivité chimique ou photochimique des molécules polyatomiques et leurs surfaces de potentiel. Calcul de ces surfaces.**

soutenue le 20 AVR. 1974 devant la Commission d'Examen composée de

MM. **DAUDEL** Président

LEFEBVRE
MALRIEU Examinateurs

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en tout

la THESE

présentée

pour l'obtention du

grade de DOCTEUR ES SCIENCES

Physique théorique moléculaire

à

l'UNIVERSITE DE PARIS VI

par

Monsieur **FELER Guy William**

Sujet de la Thèse : **Relations entre la réactivité chimique ou photochimique des molécules polyatomiques et leurs surfaces de potentiel. Calcul de ces surfaces.**

soutenue le devant la Commission d'Examen composée de

MM. **DAUDEL** Président

LEFEBVRE
MALRIEU Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
NBL.

R E M E R C I E M E N T S

Je remercie M. le professeur R. DAUDEL pour m'avoir longuement accueilli dans son laboratoire et accepté de diriger cette thèse.

M. le professeur R. LEFEBVRE a contribué à clarifier des points difficiles et a accepté de faire partie du jury.

M. le docteur J.P. MALRIEU a joué avec ses collègues un important rôle de stimulation pour plusieurs parties de ce travail et a accepté de faire partie du jury.

M. le professeur E. EVLETH m'a apporté ses conseils et a permis l'élargissement de mes horizons.

Je remercie également les docteurs F. PERADEJORDI et J. MARUANI pour diverses discussions et de nécessaires encouragements moraux.

Enfin, je remercie tous mes collègues du Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée qui m'ont apporté leur aide en diverses circonstances.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I - LES SURFACES DE POTENTIEL 3

- Définition mathématique de la surface de potentiel par l'approximation de Born et Oppenheimer 3
- Les positions relatives de surfaces de potentiel 5
- Les possibilités d'intersections et la nature des intersections 7

CHAPITRE II - LES POSSIBILITES DE DESEXCITATION ELECTRONIQUE .. 9

- Le quasi continuum des états vibrationnels Born et Oppenheimer 9
- Les conséquences sur la désexcitation radiative et non-radiative 9
- Une théorie radiative des transitions non radiatives 11
- La difficulté du calcul des éléments de matrice 15

CHAPITRE III - PREVISION QUALITATIVE DE LA REACTIVITE D'UN SYSTEME 16

- Règles générales gouvernant la réactivité chimique 16
- Exemple de situations où le critère énergétique ne prédomine pas 17
- Cas des réactions de dissociation 18
- Cas des réactions d'isomérisation 19
- Introduction à l'approximation LCAO-MO et prédiction qualitative de l'isomérie cis-trans 20
- Prédiction des isoméries de valence par les variations d'indices de liaison 23
- Autres approches perturbatives de la forme des surfaces . 25

Pages

CHAPITRE IV - LES EFFETS ENERGETIQUES LIES AUX SURFACES DE POTENTIEL 27

- La méthode des diagrammes de corrélation 27
- Application aux isoméries de valence 28
- Les contraintes du semi-quantitatif 30
- Exemple d'application au butadiène dans l'approximation LCAO-MO 31
- Bilan de l'approche de la réactivité par les surfaces de potentiel 36

CHAPITRE V - SURFACE DE POTENTIEL ET INTERACTION DE CONFIGURATIONS ELECTRONIQUES 36

- L'utilité de méthodes de calcul élaborées 36
- Les conséquences d'un mélange de configurations électroniques 37
- L'interaction de configurations multiples 39
- Le choix des configurations et le calcul des éléments de matrice 40
- Conséquences pratiques de la forme des éléments de matrice 42

CHAPITRE VI - OBTENTION DES FONCTIONS ELECTRONIQUES A PARTIR DE L'INTERACTION DE CONFIGURATIONS 43

- La transformation en un problème de calcul matriciel 43
- Les propriétés de la matrice d'interaction de configurations 44
- La méthode de résolution approchée CIPSI 45
- Les méthodes variationnelles : extrémisation du quotient de Rayleigh et de la variance 48
- La relaxation variationnelle des composantes du vecteur . 51

Pages

- Amélioration de l'efficacité des méthodes de relaxation MOR et W. 54

CONCLUSION 56

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 58

Tables d'éléments de matrice entre configurations mono, di et tri excitées 64

*

* *

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549224_0002

RELATIONS ENTRE LA REACTIVITE CHIMIQUE OU PHOTOCHIMIQUE DES MOLECULES POLYATOMIQUES ET LEURS SURFACES DE POTENTIEL. CALCUL DE CES SURFACES.

INTRODUCTION

Lorsqu'on s'intéresse à la réactivité chimique des molécules de taille moyenne ou grande (plus de 3 atomes), il n'est pas toujours très rentable de se cantonner à l'étude expérimentale. En effet, l'interprétation des mécanismes des réactions devient rapidement complexe et peu sûre. De plus certaines expériences sont difficiles et on souhaite ne pas disperser ses efforts. C'est pourquoi l'éclairage apporté par la mécanique quantique est le bienvenu. La théorie est en principe capable de prévoir toutes les réactions possibles et leur probabilité à partir de la résolution des équations du mouvement des noyaux et des électrons dans leur potentiel d'interaction mutuelle.

En pratique, les possibilités théoriques sont beaucoup plus limitées parce que le nombre de variables indépendantes est trop élevé et défie les capacités intellectuelles humaines, et aussi parce que les difficultés techniques de résolution des équations du mouvement sont grandes.

La théorie quantique peut cependant jouer un rôle important parce qu'il est possible de faire des approximations qui simplifient les calculs et permettent des modèles qualitativement ou même quantitativement dignes de foi. L'approximation la plus riche de conséquences est la notion de surface de potentiel, qui sera beaucoup exploitée ici.

La nécessité d'un guide théorique est particulièrement grande dans le cas de la réactivité chimique des états électroniquement excités, qui nous ont intéressés plus particulièrement.

En effet, les molécules obtenues par excitation photochimique se comportent d'une manière différente des mêmes molécules non excitées, et les processus photophysiques de désexcitation sont aussi importants que les tendances réactives pour décider du produit final de la réaction. On a examiné ici des mécanismes possibles de désexcitation et leurs liens intimes avec les tendances réactives. Les propriétés intéressantes du point de vue chimique apparaissent le mieux dans des approximations de la fonction d'onde dites LCAO-MO et c'est pourquoi on les a seules employées ici.

Il est naturel au théoricien qui est capable d'obtenir certaines prédictions qualitatives de chercher à distinguer les plus probables parmi des possibilités équivalentes suivant un critère grossier. Mais le perfectionnement des critères est inséparable de celui des méthodes de calcul et on est conduit à étudier des problèmes techniques qui n'ont plus en apparence de liens avec la réactivité chimique. La recherche d'une meilleure expression des états excités nous a conduit à étudier le problème de l'interaction de configuration, et ce problème nous a lui-même amené à proposer une méthode originale de détermination des vecteurs propres décrivant les états excités. Bien que ce procédé ait un intérêt intrinsèque, il ne constitue qu'un des outils nécessaires si on veut passer plus aisément du qualitatif au semi-quantitatif en réactivité photochimique.

*

* *

I - LES SURFACES DE POTENTIEL

1°) Surface de potentiel et approximation de Born et Oppenheimer

Un ensemble neutre électriquement d'électrons et de noyaux en interaction dans l'espace peut avoir des configurations nucléaires stables relativement bien définies géométriquement appelées molécules. Une ou plusieurs molécules peuvent échanger des positions atomiques et constituer d'autres configurations nucléaires stables. Il y a alors isomérisation ou réaction chimique. Le fait que la réaction chimique soit bi- ou multimoléculaire et l'isomérisation unimoléculaire ne constituerait pas une différence très importante si l'on savait calculer les mouvements d'un système sur l'hypersurface de potentiel représentant l'énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux du système. En pratique, on doit se contenter d'examiner le mouvement du système suivant certains degrés de liberté adaptés au problème particulier examiné et de faire des approximations convenant au type du mouvement. L'idée de mouvements des noyaux sur une surface de potentiel n'est elle-même qu'une image qui tire sa valeur de l'adéquation de l'approximation de Born et Oppenheimer. Exposons cette approximation /1/, qui constitue un des arrière-plans mathématiques de ce travail :

Soit un système d'électrons et de noyaux possédant un hamiltonien

$$H(e, N) = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN}$$

où e et N symbolisent respectivement les coordonnées électroniques et nucléaires, T_e et T_N sont les opérateurs d'énergie cinétique électronique et nucléaire, V_{ee}, V_{eN} et V_{NN} les interactions électrostatiques électron-électron, électron-noyau, et noyau-noyau.

Ce système a des états quasi stationnaires* décrits par des fonctions d'onde $\Psi_{ni}(e, N)$ répondant à l'équation

---

*Ces états ne sont pas strictement stationnaires car un système isolé dans l'espace subit le champ électromagnétique du vide, comme on le verra plus loin.

$$H(e, N)\,\Psi_{ni}(e, N) = W_{ni}\,\Psi_{ni}(e, N) \quad (1)$$

Dans l'approximation de Born et Oppenheimer on se contente de rechercher des solutions approchées de (1) parmi les fonctions de la forme (2) $\Psi_{ni}(e, N) = \varphi_n(e, N)\,\chi_{ni}(N)$, où les fonctions $\varphi_n(e, N)$ et $\chi_{ni}(N)$ sont respectivement solutions de :

$$(3)\quad \left(T_e + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN}\right)\ \varphi_n(e, N) = E'_n(N)\,\varphi_n(e, N)$$

et de $(4)\quad \left(T_N + E'_n(N) + \langle \varphi_n | T_N | \varphi_n \rangle\right) \chi_{ni}(N) =$

$$W_{ni}\ \chi_{ni}(N)\ *$$

La forme de l'équation (4) montre que les termes $E'_n(N) + \langle \varphi_n | T_N | \varphi_n \rangle = E_n(N)$ jouent ensemble le rôle d'une énergie potentielle pour le mouvement des noyaux.

La différence entre cette énergie potentielle et l'énergie totale W_{ni} du système peut être assimilée à une énergie cinétique classique, correspondant aux mouvements de vibration des noyaux.

Les fonctions Ψ_{ni} ainsi engendrées sont telles que :

$$\int \langle \Psi_{ni} | H | \Psi_{nj} \rangle\, d\tau_N = 0 \quad \text{sauf si} \quad i = j$$

et que $$\int \langle \Psi_{ni} | H | \Psi_{mj} \rangle\, d\tau_N = \int \langle \Psi_{ni} | T_N | \Psi_{mj} \rangle\, d\tau_N \neq 0 \quad (5)$$

Cependant ces éléments de matrice (5) sont assez petits pour qu'on puisse les négliger dans tous les cas où $E_n(N)$ et $E_m(N)$ ne prennent des valeurs égales que pour des configurations nucléaires (N) telles que $\chi_{ni}(N)$ et (ou) $\chi_{mj}(N)$ soient très petits. Ces conditions mathématiques peuvent être visualisées.

---

* Nous utilisons le symbole $\langle\ \rangle$ pour une intégration sur les coordonnées électroniques e seules.

2°) Les positions relatives de surfaces de potentiel.

Si le système a l'énergie totale W_{ni}, un raisonnement classique confirmé par des calculs des fonctions $\chi_{ni}(N)$ montre que le système se trouvera plus souvent dans des configurations nucléaires d'énergie cinétique petite, donc près de l'intersection de la surface $W = E_n(N)$ avec le plan $W = W_{ni}$. Dans ce plan, les configurations nucléaires telles que le système se trouve à l'intérieur de la surface de potentiel ($E(N) < W_{ni}$) seront peu probables, et les configurations nucléaires à l'extérieur de la surface ($E(N) > W_{ni}$) ayant une énergie cinétique classique négative seront très peu probables. Ce n'est donc que lorsque des solutions de l'équation (3) ont des énergies potentielles voisines pour certaines configurations nucléaires (N_i) que les fonctions $\chi_n(N_i)$ et $\chi_m(N_i)$ ne seront pas l'une et (ou) l'autre très petite et donc l'élément de matrice (5) pourra ne pas être très petit.

On peut distinguer 2 cas principaux parmi les types de positions relatives des surfaces $E_n(N)$ et $E_m(N)$:

a) Etat excité

La configuration nucléaire d'équilibre de l'état n, notée (N_m), pour laquelle $E_m(N)$ est minimum (valeur E_m^o), est telle que $E_n(N_m) < E_m^o$. L'état m est alors état excité de l'état n. On ne peut accéder à l'état m à partir de l'état n que par excitation électronique. Si le système nucléaire est dans un niveau vibrationnel peu excité de l'état électronique excité les fonctions $\chi_{mi}(N)$ ont peu de recouvrement avec les fonctions vibrationnelles $\chi_{nj}(N)$ d'énergie comparable et le retour à l'état fondamental se fera surtout par transition radiative. On verra cependant au chap. II qu'il existe des possibilités non radiatives de désexcitation. Supposons maintenant que pour une énergie totale assez élevée au-dessus de E_m^o, on puisse trouver des configurations nucléaires (N) telles que $W = E_n(N) \# E_m(N)$. Alors les conditions pour que les éléments de matrice (5) ne

soient plus négligeables sont satisfaites. Les états Ψ_{ni} et Ψ_{mj} d'énergies voisines de W ne sont pas des états propres de l'hamiltonien du système et il peut y avoir évolution du système entre les états vibrationnels de m et n avec possibilité de désexcitation non radiative (TNR) depuis m vers n .

b) Etat isomère

Dans le cas où l'état m a une configuration nucléaire d'équilibre (N_m) telle que $E_m^o < E_n(N_m)$, l'état m est isomère de l'état n*. Montrons que dans ce cas il existe toujours des configurations nucléaires où on ne peut distinguer les surfaces $E_n(N)$ et $E_m(N)$, si $E_n(N)$ et $E_m(N)$ sont les seules solutions de (3).

En effet, supposons que l'on se trouve au point (E_m^o, N_m), et que l'on déforme des liaisons de l'isomère m de façon à obtenir la géométrie d'équilibre N_n. Cette opération demande une énergie finie et permet de parcourir continuement les surfaces (m) et (n) depuis le minimum de la surface $E_m(N)$ au minimum de la surface $E_n(N)$.

Il existe donc des configurations nucléaires appartenant à une transition $E_m(N) = E_n(N)$. Parmi ces configurations, il en existe au moins une d'énergie minimum E_{mn}^o. Cette énergie est certainement plus grande que la plus grande parmi E_m^o et E_n^o, puisque le point d'énergie E_{nn}^o est sur les surfaces $E_m(N)$ et $E_n(N)$ et ne se confond pas avec leur minimum. Une réaction d'isomérisation a donc toujours une barrière de potentiel /2/. Pour une énergie plus basse que E_{mn}^o, les surfaces $E_m(N)$ et $E_n(N)$ sont extérieures l'une à l'autre et le recouvrement des fonctions $\chi_{mi}(N)$ et $\chi_{nj}(N)$ est certainement négligeable. Il n'y a aucune possibilité de passage de l'état m à l'état n. Mais si $W \geqslant E_{mn}^o$, l'isomérisation devient possible.

---

* A condition que $E_n^o < E_m(N_n)$

3°) Les possibilités d'intersections et nature des intersections.

Que l'on soit dans le cas a) ou b) les zones de transition entre les surfaces constituent donc les passages priviligiés par lesquels le système peut passer de l'état (m) à l'état (n). On peut montrer /4/ que ces zones de transition ne peuvent être des intersections véritables que dans le cas où les surfaces tendent à se rapprocher dans des configurations nucléaires symétriques.

En effet, supposons que l'on ait été capable de résoudre l'équation d'onde électronique (3). Alors un croisement des surfaces de potentiel $E_m(N)$ et $E_n(N)$ à la configuration (N) nécessite non seulement la relation (6) $E_m(N) = E_n(N)$ mais aussi qu'il existe au moins une direction q pour laquelle δq, entraîne /3/

$$\delta E_m \neq \delta E_n .$$

Sinon $E_m(N)$ et $E_n(N)$ seraient confondues. On montre que cette condition de croisement équivaut à $\langle \varphi_n | (\partial H_{el}/\partial q)_{q=0} | \varphi_m \rangle = 0$. (7)

Comme on ne dispose que du paramètre q, on ne peut le plus souvent satisfaire simultanément (6) et (7) et deux surfaces de potentiel ne se croisent pas en général /4/. Supposons cependant que lorsque la condition (6) est réalisée, le système se trouve dans une configuration nucléaire symétrique. Si $\varphi_n(N)$ et $(\partial H_{el}/\partial q)_{q=0}\ \varphi_m(N)$ appartiennent à des symétries différentes, la condition (7) est également réalisée et les surfaces se croisent.

Le plus souvent les surfaces $E_m(N)$ et $E_n(N)$ évitent donc une intersection exacte. Cependant l'élément de matrice (5) sera non négligeable dans la zone du croisement évité et il en résulte que la probabilité de passage d'une surface à l'autre tend à être importante /56/.

La forme des intersections possibles suivant les cas b) ou a) est représentée Fig.1 ou 2 et nous avons trouvé particulièrement adéquat de symboliser leur nature topologique par la Fig. 3 :

Fig. 1

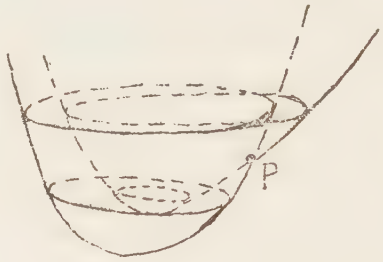


Fig. 2

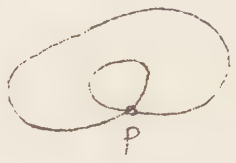


Fig. 3

Il est très instructif d'examiner la Fig. 4, qui correspond à un cas d'intersection évitée par des surfaces genre Fig. 1 des états $E_m(N)$ et $E_n(N)$ en toute configuration nucléaire autre que (N_p). On voit que les 2 solutions de l'équation (3) ont engendré un double état fondamental constitué des isomères m et n et un état excité commun aux deux états d'équilibre. Même si aucune intersection P n'est possible, l'état excité constitue une configuration nucléaire de transition entre les deux états fondamentaux et la position relative des surfaces laisse prévoir les possibilités d'isomérisation $m \longleftrightarrow n$ par l'intermédiaire d'une excitation électronique /5/. On examinera cette question au chap. III.

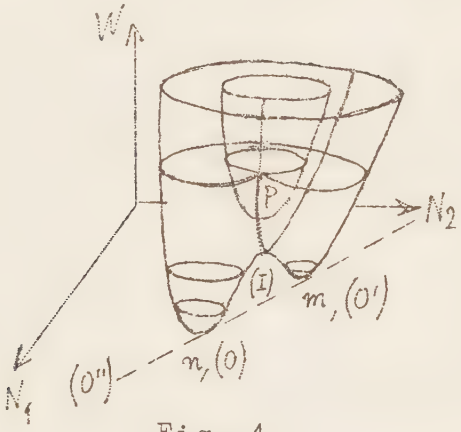


Fig. 4

Cependant le processus complet étant

$$n \xrightarrow[\text{électronique}]{\text{excitation}} n^* \xrightarrow[\text{électronique ou par TNR}]{\text{désexcitation}} {}^*m,$$

la réussite de ce genre de réaction est liée aux processus physiques de désexcitation qui se présentent également dans le cas a).

(* TNR : transition non radiative)

II - LES POSSIBILITES DE DESEXCITATION ELECTRONIQUE

1°) Le quasi continuum des états vibrationnels Born et Oppenheimer (B.O.)

Lorsqu'une molécule possède suffisamment de degrés de liberté, il existe au voisinage énergétique d'un état électronique excité noté (I) et solution de (3) chap. I un très grand nombre /6/ de niveaux vibrationnels de l'état fondamental. Soient (Ov) ces niveaux. Ils résultent de combinaisons convenables des quantas d'énergie des modes vibrationnels du fondamental noté (Oo). La nécessité d'exciter de nombreux niveaux vibrationnels pour atteindre une énergie voisine de celle de (I) entraîne un très faible recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelle de ces états avec la fonction d'onde vibrationnelle de (I).

De ce fait, tout élément de matrice de couplage de (I) avec (Ov) sera très petit. Cependant ces états peuvent être en nombre immense : par exemple au voisinage de l'état $^1B_{2u}$ du benzène on trouve /7/ environ 3.10^5 niveaux (Ov) par hertz (hz). Même si l'état (I) se mélange faiblement avec chaque état (Ov) il est possible que l'état excité fonction propre de l'hamiltonien moléculaire soit en fait un mélange où le poids de l'état (I) sera très faible devant le poids des nombreux états (Ov).

2°) Les conséquences sur les désexcitations radiative et non radiative.

Cependant les calculs montrent /8/ que la probabilité d'absorption ou d'émission d'un photon d'excitation électronique n'est importante que si l'état excité a une fonction d'onde représentable par l'état B.O. (I). D'autre part, l'évidence expérimentale nous apprend que les transitions radiatives entre l'état fondamental et l'état excité (excitation électronique) ou inversement (fluorescence et phosphorescence) sont possibles dans de nombreux cas. On peut proposer deux manières de concilier ces faits :

a) Le plus simple consiste à proposer que les couplages (I-Ov) sont si faibles ou si peu nombreux que l'état excité est convenablement décrit par la fonction d'onde (I). Dans ce cas les états B.O. entre lesquels a lieu la transition radiative sont aussi des états propres de l'hamiltonien moléculaire.

Cette explication est raisonnable dans les cas dits de couplage faible (Fig. 5), par exemple le naphtalène, ce qui correspond à des molécules peu affectées par l'excitation électronique et pour lesquelles la surface de l'état excité se déduit assez bien de la surface de l'état fondamental par un simple décalage énergétique.

Faute d'autres possibilités de désexcitation, ces molécules ont souvent un rendement quantique de fluorescence élevé.

b) Une autre solution /10/ dépend de l'observation /1/ que l'équation fondamentale d'évolution d'un système $H\Psi = i\hbar\,\partial\Psi/\partial t$ étant linéaire, on peut obtenir des probabilités de transitions entre combinaisons linéaires d'états propres moléculaires. Si ces états propres sont combinaisons linéaires d'états B.O., l'état (I) B.O. peut lui même être inversement combinaison linéaire d'états propres moléculaires.

Alors l'excitation électronique (Oo) $\rightarrow$ (I) est possible si elle crée une combinaison linéaire d'états moléculaires stationnaires qui se trouve être l'état (I).

Mais l'état créé n'est pas stationnaire et il subit une évolution périodique au cours de laquelle son caractère d'état émissif (I) disparaît au profit de son caractère de combinaison linéaire d'états vibrationnels (Ov) non émissifs.

Fig. 5

Fig. 6

La période de l'oscillation du système entre l'état radiatif (I) et les états non radiatifs (0v) est d'autant plus longue que le nombre de ces états est élevé. Alors dans le cas d'une molécule polyatomique à nombreux niveaux (0v), la molécule subira des collisions ou autres perturbations extérieures avant d'avoir pu retourner dans l'état radiatif : le rendement quantique de fluorescence sera donc inférieur à 1 sans que l'on ait observé aucun phénomène de dissipation de l'énergie absorbée.

Cette explication demande un couplage suffisant entre les états B.O. du fondamental et de l'excité, et paraît donc particulièrement tentante dans le cas où la transition verticale depuis l'état fondamental doit conduire à une énergie voisine des zones d'intersection des 2 surfaces /11/, cas de couplage fort (Fig. 6).

Expérimentalement, une molécule dans le vide peut subir des TNR /9/. Si on les attribue au mécanisme exposé ci-dessus, il n'y a en fait pas "transition" au sens radiatif.

3°) Une théorie radiative des TNR.

Nous voulons montrer qu'il n'est pas indispensable de se trouver dans un cas où les couplages B.O. sont importants pour trouver une probabilité de TNR. Nous proposons /42/ que les TNR soient en fait des transitions radiatives stimulées par le peuplement du vide en photons thermiques et nous montrerons que dans de larges domaines de fréquences, toutes les fréquences d'émission ou d'absorption sont également favorisées, si bien que le phénomène paraît non radiatif. Le calcul est fait dans le cas de couplage faible, c'est-à-dire que l'on calcule les transitions entre l'état B.O. (I) et le quasi continuum d'états (0v). Cependant le phénomène proposé serait possible dans un cas de couplage fort, et serait alors compétitif avec le mécanisme du par. 2°, b.

On sait que le vide à température T, contient par unité de volume et d'écart de fréquence $g(\nu)$ états quantiques d'oscillateurs du champ électromagnétique de fréquence normale ν, peuplés en tout par $n(\nu)$ photons :

$$g(\nu) = 8\pi\nu^2/c^3 \quad \text{et} \quad n(\nu) = g(\nu) / (\exp h\nu/_{kT} - 1)$$

(C est la vitesse de la lumière). De ce fait chaque oscillateur est en moyenne dans le niveau quantique $m = n(\nu) / g(\nu) = 1 / (\exp h\nu/_{kT} - 1)$

On verra que l'on peut prendre $\nu < 10^{13}$ et donc :

(1) $m \neq m \pm 1 \neq kT / h\nu$ à température ordinaire.

Ces photons thermiques peuvent être absorbés ou émis de manière stimulée au cours des transitions $(I \rightarrow 0v)$ avec une probabilité évidemment très petite.

Mais l'effet cumulé de toutes les transitions $(I \rightarrow 0v)$ peut conduire à un élargissement du niveau (I) qui s'ajoute à l'élargissement $2\Gamma_s$ dû à l'émission spontanée. Soit $2\gamma > 2\Gamma_s$ cet élargissement et ΔE_1 le décalage global du niveau (I) dû aux transitions. On peut alors écrire des équations différentielles d'évolution /13/ des coefficients $C_i(t)$ de la fonction d'onde de l'état du système :

$$(6) \quad \begin{cases} dC_I / dt = -(\gamma + i\,\Delta E_1)/\hbar \cdot C_I(t) \\ d\,C_{0v} / dt = 1/i\hbar\, H'_{I,0v}\, C_I(t) \exp(it/\hbar\, E_I - E_{0v} \mp h\nu) \\ d\,C_{0o} / dt = \Gamma_s/\hbar\, C_I(t) \end{cases}$$

$H'_{I,0v}$ est l'élément de matrice indépendant du temps t et correspond à l'absorption (signe +) ou à l'émission (signe -) du photon de fréquence $\nu > 0$. Les équations (6) expriment au premier ordre l'ensemble des phénomènes de déclin de l'état (I). On peut donc écrire une équation de conservation de la probabilité, qui compte tenu des conditions initiales $C_I(0) = 1$ et $C_{0v}(0) = 0$

devient :

$$(7)\quad 1 = \left| c_I\ (t) \right|^2 + \sum_v \left| c_{Ov}\ (t)^2 \right| + \left| c_{Oo}\ (t) \right|^2$$

Si on simplifie les notations en écrivant :

$$H'_{I,Ov} = u\ ,\ E_I + \Delta E_I - E_{Ov} \mp h\nu = \xi^{\mp}$$

il vient par intégration du système (6) et report dans (7), puis élimination des exponentielles décroissantes d'exposant $-\gamma t/\hbar$ et $-2\gamma t/\hbar$:

$$1 = \Gamma_s^{\ 2} / (\gamma^2 + \Delta E_I^2) + \sum_v u_v^2 / (\xi_v^2 + \gamma^2)$$

Comme d'habitude /8/ on n'introduit qu'au niveau des probabilités $u_v^2 / (\xi_v^2 + \gamma^2)$ la contribution de toutes les fréquences $\nu > 0$ induisant la transition. On sépare de plus la somme sur v en deux groupes v_1 et v_2 correspondant respectivement aux états atteints par absorption ou émission induite du photon $h\nu > 0$. En admettant que les états 0_{v2} sont images des états 0_{v1} et compte tenu de la symétrie approximative entre absorption et émission :

$$(8)\quad 1 = \Gamma_s^{\ 2} / (\gamma^2 + \Delta E_I^{\ 2}) + 1/2 \sum_v \sum_{\nu=-\nu_m}^{\nu=\nu_m} u_v^2 / (\xi_v^{\ 2} + \gamma^2).$$

L'écart $2\nu_m$ est le domaine des fréquences contribuant aux transitions examinées.

L'application du théorème de l'hyperviriel dans l'approximation B.O. /8/ et la limitation aux transitions dipolaires conduisent à l'expression :

$$u_v^2 = \frac{4\pi}{3}\ \nu_{OI}^{\ 2}\ \ \frac{kT}{V\nu^2}\ \ d_{IO}^{\ 2}\ \ S_{I,Ov}^2$$

qui tient compte de ce que l'oscillateur ν a subi une transition depuis le niveau m au niveau $m \pm 1$, et introduit les quantités $d_{IO}^{\ 2}$ et ν_{OI}, moment de transition électronique dipolaire et fréquence de la transition verticale entre les états (I) et (Oo). V est le volume du système. $S_{I,Ov}^2$ qui est le re-

couvrement des fonctions vibrationnelles des états (I) et (0v) dépend de v.

Si on remplace la somme sur ν par une intégrale tenant compte de la densité en états de fréquence ν par hertz, soit $(8\pi\nu^2/c^3)V$, l'expression (8) devient

$$(9)\quad 1 = \Gamma_s^2 / (\gamma^2 + \Delta E_1^2) + \frac{16\pi^2}{3c^3} kT\, d_{I0}^2\, \nu_{0I}^2 \sum_v S_{I,0v}^2 \int_{-\nu_m}^{\nu_m} \frac{d\nu}{\varepsilon^2 + \gamma^2}$$

La disparition des facteurs ν^2 a pour conséquence qu'aucune fréquence n'est favorisée. L'intégrale sur ν devient alors

$$1/h\gamma \left[\text{Atang} \frac{h\nu - (E_I - \Delta E_I - E_{0v})}{\gamma} \right]_{-\nu_m}^{\nu_m}$$

Il est permis d'admettre $\Gamma_s < \gamma < 10^{11}$ hz. D'autre part, les photons disponibles devenant très rares si $\nu_m > 10^{13}$, on peut négliger ce domaine de fréquences dans la $\sum_v$. Pour chaque (0v) accessible, le terme en Atg vaut donc Atg $(+ 10^{13}/10^{11})$ - Atg $(- 10^{13}/10^{11}) = \pi$.

Chaque état (0v) accessible contribue donc à γ d'une manière indépendante de son écart énergétique $h\nu$ à l'état (I) et seule l'oscillation très rapide des facteurs $S_{I,0v}^2$ avec $(E_I - E_{0v})$ module le spectre absorbé ou émis.

Evaluons γ avec l'hypothèse $\gamma > \Gamma_s$ (dbù $\Gamma_s^2 / (\gamma^2 + \Delta E_I^2) \ll 1$) et remplaçons la somme sur v par une valeur quadratique moyenne des $S_{I,0v}^2$, notée $S^2(E_I)$, multipliée par le nombre d'états accessibles dans le domaine $|\nu| < 10^{13}$. Alors si $\rho(E_I)$ est la densité en états (0v) par hz au voisinage de (I), (9) se transforme en :

$$\gamma \# 10^{14} \frac{\pi^3}{c^3} \frac{kT}{h} \nu_{0I}^2 d_{I0}^2 \rho(E_I) S^2(E_I)$$

A la largeur γ correspond une probabilité par unité de temps de déclin de l'état (I) dans les états (0v) $k^{TNR} = 2\gamma / \hbar$.

On peut comparer cette probabilité à la probabilité d'émission spontanée :

$$k^{TR} = 32/3 \; \pi^4 \; \frac{\nu_{01}^3}{hc^3} \; d_{I0}^2 \; S^2_{(I,0_0)}$$

et donc $k^{TNR}/k^{TR} \sim 3.10^{13} \; \frac{kT}{h\nu_{01}} \; \rho(E_I) \; S^2(E_I) / S^2(I,0_0)$

Appliqué à la transition $^1B_{2u}$ du benzène à 300°K, on obtient $k^{TNR}/k^{TR} \sim 3.10^{16} \; \frac{S^2(E_I)}{S^2(I,0_0)}$.

Du point de vue expérimental, ce mécanisme devrait conduire à deux types d'effets :

a) Un ralentissement de la TNR par abaissement de la température, qui agit à la fois sur kT et sur les limites de l'intégrale dans la relation (9).

b) Une intensification de la TNR lorsque la molécule sera soumise au rayonnement intense d'un maser à fréquence hertzienne.

Ces expériences n'ont pas été tentées, car on pense le plus souvent /14/ que le mécanisme examiné ici est négligeable.

4°) <u>La difficulté du calcul des éléments de matrice</u>.

Pour que des arguments théoriques permettent de choisir un mécanisme il faudrait pouvoir calculer les recouvrements adiabatiques S^2 (I,0v) de la théorie du 3° ou les recouvrements "non adiabatiques" qui interviennent dans les éléments de matrice (5) du chap. I et dans la théorie du 2° b.

Ce calcul n'est pas encore possible car on ne sait pas bien tenir compte des anharmonicités des vibrations, ou des changements de coordonnées normales /15/ lorsque la géométrie de (I) diffère beaucoup de celle de (0). Plus difficile encore est de tenir compte de tous les états (0v) concernés par la transition.

C'est pourquoi les procédés de transformation /11/ des sommes du genre $\sum_v u_v^2 \; S^2 (I,0v)$ doivent surtout être considérées comme des moyens élégants d'introduire un certain empirisme adapté aux cas de figure (Fig. 5 et 6).

Ces procédés sont d'ailleurs inutilisables dans le cas de réaction avec grande déformation géométrique (Fig. 4), qui est le cas le plus fréquent en photochimie.

Cependant les théories exposées ici créent un lien entre les phénomènes photophysiques (TNR) et photochimiques, et peuvent servir de cadre aux approches plus qualitatives.

III - PREVISION QUALITATIVE DE LA REACTIVITE D'UN SYSTEME

1°) Règles générales gouvernant la réactivité chimique.

On peut toujours considérer la réaction chimique comme un cas particulier de changement d'état électronique sans émission de lumière. La réaction photochimique sera un cas où un état excité sert d'intermédiaire, la molécule étant préparée dans cet état par l'excitation lumineuse. Mais l'état excité pouvant être une combinaison linéaire de l'état (I) et de nombreux états (0v), il sera dans ce cas difficile de dire si la réaction a lieu "dans l'état excité" ou dans un état "vibrationnellement excité du fondamental". De toute manière les transitions ($I \rightarrow 0v$), ou ($I \rightarrow 0'v$) ou ($0v \rightarrow 0'v'$), où 0' désigne l'état final après réaction chimique, seront déterminantes. On peut en déduire des règles générales de

faisabilité de la réaction chimique, c'est-à-dire la transition d'une surface appartenant à une configuration d'équilibre à une autre surface appartenant à une autre configuration d'équilibre :

a) Condition énergétique.

Le système doit être dans un niveau d'énergie suffisamment élevé pour qu'il y ait des niveaux vibrationnels des états initial et final susceptibles de recouvrement.

b) Condition de compatibilité.

Les mouvements vibrationnels excités de l'état initial doivent pouvoir se convertir en mouvements de l'état final et donc se recouvrir avec eux.

Une approche théorique de la réactivité (photo) chimique contiendra donc un examen des niveaux d'énergie des zones de transition d'une surface à l'autre, (voir chap. IV) mais après étude des tendances réactives contenues dans chaque surface, représentées par les mouvements favorisés sur cette surface.

Cet examen qualitatif serait inévitable même si on savait calculer exactement des probabilités de transition, car les 3m-6 degrés de liberté interne d'un système de m atomes excèdent les possibilités de visualisation.

2) Exemple de situations où le critère énergétique ne prédomine pas.

Dans le cas d'une réaction photochimique, l'énergie d'excitation électronique est de l'ordre de grandeur des énergies de liaison. Alors le critère énergétique III 1° a) conduirait à prévoir des possibilités de réaction très variées.

L'expérience montre cependant que les molécules excitées réagissent de manière sélective ou même reviennent sans réa-

gir à l'état initial.

Si la surface de potentiel de l'état (I) correspond au cas de couplage faible, Fig. 5, les possibilités de changement de configuration nucléaire d'équilibre sont nulles. Mais si la représentation Fig. 5 est certainement réaliste suivant certains degrés de liberté, elle ne peut l'être selon d'autres, puisqu'il existe des possibilités de rupture de liaison (Fig. 7). Cependant l'important est que l'état excité n'a qu'un recouvrement très faible avec les fonctions (Ov) représentant le quasi continuum de dissociation des niveaux de l'état (O) au voisinage énergétique de (I). Le système se désexcite radiativement. Examinons maintenant deux cas de situations où une réaction est possible.

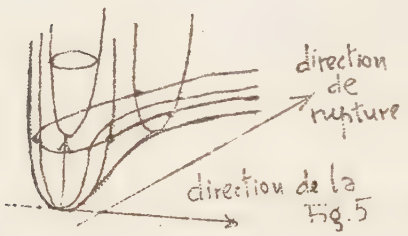


Fig. 7

3°) Cas des réactions de dissociation

Il peut y avoir dissociation si l'état excité (I) évolue vers des états vibrationnels à tendance dissociative.

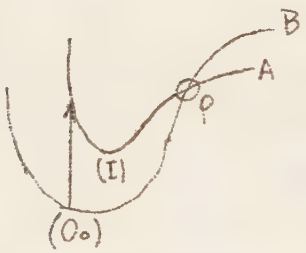


Fig. 8

Dans la Fig. 8 le croisement évité en P a pour conséquence un couplage de l'état (I) avec des états dissociatifs du fondamental (prédissociation /1/).

La molécule ayant un excès d'énergie, celui-ci peut s'évacuer en énergie cinétique de translation lors de la dissociation.

Cette dissociation est précédée d'une évolution sélective de l'assemblage moléculaire selon les modes ayant les recouvrements (adiabatiques ou non) S (I-Ov) les plus élevés. Heller /16/ a ainsi expliqué que les arrachements photochimiques d'hydrogène tertiaire des liaisons C-H sont souvent favorisés. En effet :

1 - Les vibrateurs C-H ayant une énergie d'excitation élevée, peuvent atteindre un niveau énergétique comparable à l'énergie de transition électronique avec un petit nombre de quantas vibrationnels, ce qui favorise des recouvrements élevés.

2 - Les liaisons C-H tertiaires ayant l'énergie de dissociation la plus basse, leur anharmonicité est plus grande, ce qui favorise également des recouvrements élevés.

La sélectivité par les recouvrements S (I,Ov) semble particulièrement sévère. Celà explique qu'une réaction photochimique est souvent plus "propre" qu'une réaction thermochimique ayant la même énergie.

4°) Cas des réactions d'isomérisation.

Dans ce cas, l'excitation électronique prépare un état (I) susceptible d'évoluer vers un état (O') isomère de (O).

Le premier rôle de l'excitation électronique est d'apporter une énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel d'isomérisation. Cependant l'état final étant d'énergie plus basse que celle de la barrière, il faut convertir l'excès d'énergie sous une forme nécessairement vibrationnelle et rotationnelle interne. Et celà peut amener la molécule à des déformations un peu inattendues. Nous prévoyons donc que l'évolution (Oo) → (I) → (O'v) sera souvent assez complexe, les états (O'v) pouvant eux-mêmes être couplés à des états (O"v) plus capables de dissiper l'énergie reçue.

Cette suite de réactions a par exemple été proposée dans le cas /17/ de la réaction du cycloheptatriène CHT (Fig. 9 b). Le fait que le produit de réaction dépende du milieu est une conséquence de l'influence importante des voies de dissipation de l'énergie vibrationnelle. Le nombre de produits possibles reste cependant limité à la famille de composés favorisés par l'excitation initiale.

Réexaminons la Fig. 4. Puisque l'état (I) est intermédiaire géométriquement entre l'état (0) et l'état (0'), il peut se désexciter électroniquement en excitant des vibrations (I → 0v) aussi bien que (I → 0v').

Comme dans le cas III a) les recouvrements vibrationnels maxima commanderont la réaction. Le changement de géométrie (I - 0) favorise des mouvements pouvant conduire à l'état (0') mais peut être aussi à un éventuel état (0") situé au-delà de (0) par rapport à (I).

Nous concluons donc à la possibilité de prévoir la nature mais non le sens d'une évolution géométrique d'isomérisation. De plus on voit qu'il est possible de réduire un problème dynamique (les vibrations) à un problème statique : les différences de géométrie d'équilibre entre l'état (0) et l'état (I).

5°) Introduction à l'approximation LCAO-MO et prédiction qualitative de l'isomérie cis-trans.

La géométrie de (0) est en général accessible expérimentalement, mais sauf dans les cas les plus simples (molécules diatomiques), il est difficile de déterminer la géométrie des états excités. Même si l'état (I) est peu couplé aux états (0v), sa durée de vie est trop brève pour permettre des mesures.

Par contre, des descriptions très simplifiées de la fonction d'onde électronique des états (0) et (I) suffisent souvent à permettre des prédictions qualitatives satisfaisantes.

Les succès les plus remarquables ont été obtenus dans le cas des molécules à liaisons insaturées, où les possibilités d'isomérisation cis trans, et les possibilités d'isomérie de valence peuvent être prédites sans même tenir compte des liaisons saturées. Proposons nous par exemple, de discuter l'isomérisation cis-trans en utilisant les approximations de la méthode semi empirique pour tous électrons de valence la plus simple (méthode Hückel

étendue EHT* /18/) mais en se limitant à l'étude des états d'énergie des 2 électrons π. Ces états sont représentés par des orbitales moléculaires (M.O.), elles-mêmes combinaisons linéaires des orbitales atomiques (L.C.A.O.) χ_A et χ_B. Les orbitales atomiques (A.O.) sont deux fonctions monoélectroniques π centrées sur les atomes A et B de la liaison double $>A=B<$ considérée. La fonction d'onde décrivant le système des 2 électrons est un produit antisymétrisé de M.O., et l'énergie la somme des énergies des M.O. occupées. Chaque M.O. peut être occupée 1 ou 2 fois. De ce fait, la plus basse excitation électronique est représentée par le saut d'énergie de un électron de la plus haute M.O. occupée (H.O.M.O.) à la plus basse M.O. vide (L.U.M.O.). Dans le cadre des approximations E.H.T., les M.O. φ possibles sont solutions des équations :

$$\begin{pmatrix} H_{AA}-\varepsilon & H_{AB}-\varepsilon S_{AB} \\ H_{AB}-\varepsilon S_{AB} & H_{BB}-\varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = 0$$

avec $\varphi = C_A\chi_A + C_B\chi_B$, d'énergie ε

$$H_{xy} = \int \chi_x h \chi_y dv \quad \text{et}$$

$$S = S_{AB} = \int \chi_A \chi_B dv$$

h est l'opérateur d'énergie d'un électron dans le potentiel attractif des noyaux et répulsif des électrons non considérés explicitement, le tout constituant le "coeur" de la molécule.

Ajoutons la condition d'orthogonalité $\int \varphi_i \varphi_j d\tau = \delta_{ij}$ et l'approximation $H_{AB} = \frac{1}{2} K S_{AB} (H_{AA} + H_{BB})$. Si de plus, χ_A et χ_B ont un environnement identique (par exemple dans le cas de C_2H_4), on aura $H = H_{AA} = H_{BB}$ et alors :

$$\begin{pmatrix} H-\varepsilon & KSH-\varepsilon S \\ KSH-\varepsilon S & H-\varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = 0$$

Les M.O. solutions auront des énergies

$$\varepsilon^{\pm} = H(1 \pm KS) / (1 \pm S)$$

et les expressions

$$\varphi^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} (\chi_A \pm \chi_B)$$

Habituellement $H < 0$, $K \sim 1.75$ et $0 < S < 0.5$

---

* Les sigles usuels correspondent à l'expression anglaise.

L'état fondamental de la liaison AB s'écrira φ_+^2 et aura l'énergie $2\varepsilon_+$. Dans cet état électronique, si on force la molécule à effectuer les mouvements d'isomérisation cis trans on obtient la configuration nucléaire d'énergie la plus basse pour S maximum, donc lorsque le système est plan. C'est bien la géométrie de l'état fondamental.

Le plus bas état excité a la configuration électronique $\varphi_+ \varphi_-$ et l'énergie $(\varepsilon_+ + \varepsilon_-) = 2H \frac{1-KS^2}{1-S^2}$.

Alors la configuration nucléaire la plus stable correspond à S minimum en valeur absolue, donc lorsque le système est eclipsé. L'excitation électronique tend donc à favoriser l'isomérisation cis-trans. Ce fait est bien connu expérimentalement et on peut le retrouver /19/ par des méthodes plus sophistiquées de calcul de la fonction d'onde électronique. Cet exemple très simple montre l'efficacité des méthodes les plus grossières.

Bien que le recouvrement S ait joué un rôle essentiel dans cet exemple, on peut montrer /20/ que l'on peut souvent supposer que la base des orbitales atomiques est orthogonale (voir chap. V), à condition de modifier l'expression des quantités H_{AB}. On obtient ainsi une méthode de calcul plus simple encore (méthode Hückel /22/).

Cependant les nouvelles orbitales atomiques λ étant déduites des orbitales atomiques χ par la relation matricielle /21/ $\lambda = \chi \, \mathbb{S}^{-\frac{1}{2}}$ où $\mathbb{S}_{ab} = S_{ab}$, elles n'en diffèrent pas suffisamment pour changer qualitativement la forme des M.O. et le comportement de grandeurs dérivées. On définit en particulier l'indice de liaison AB par la quantité /22/ :

$P_{AB} = \sum_i n_i \, C_{iA} \, C_{iB}$ où n_i est le nombre d'occupation de la M.O. φ_i dans la fonction électronique de l'état considéré.

Dans l'exemple ci-dessus,

$P_{AB} = \frac{1}{1+S}$ pour l'état fondamental φ_+^2

et $p^*_{AB} = -\frac{S}{1-S^2}$ pour l'état excité de configuration électronique $\varphi_+ \varphi_-$

On voit que $p_{AB} > p^*_{AB}$ et cette relation est manifestement liée à la moindre stabilité de la liaison A B dans l'état excité.

Cet état tend à se stabiliser par toute déformation géométrique diminuant S . Celà peut être obtenu par rotation, mais aussi par élongation de AB. L'élongation est cependant limitée par l'effet déstabilisant de l'élongation simultanée de la liaison C'.

Il est facile d'étendre ces conclusions à la méthode Hückel /36/ et d'aboutir à la règle de tendance au raccourcissement de la liaison AB lorsque p_{AB} augmente.

La comparaison des indices de liaison pour les états (O) et (I) peut donc constituer une approche qualitative des possibilités de transition (O) → (I) → (O').

6°) <u>Prédiction des isoméries de valence par les variations d'indices de liaison</u>.

Nous voulons appliquer ces raisonnements à divers systèmes polyéniques /23/ comportant deux ou trois liaisons éthyléniques reliées de diverses manières à des groupements carbonyles ou donneurs mésomères. Ces molécules sont souvent susceptibles de réactions de cyclisation interne /24/, qui peuvent précéder des réactions secondaires, comme dans le cas du cycloheptatriène.

On constate /25/ avec la méthode Hückel qu'un groupement —O— localise presque complètement une M.O. Si ce groupement relie des liaisons genre éthylénique, il supprime la conjugaison entre elles. Ainsi, la description par M.O. π des molécules des Fig. 9b) à 9 d) sera très voisine de celle de l'hexatriène 9 a). L'alternance des liaisons simples et doubles qui ca-

ractérise ce système polyénique entraîne des propriétés mathématiques simples de ses M.O. π . Il résulte /25/ de ces propriétés d'alternance que la plus basse excitation $\pi \rightarrow \pi^*$ d'un hydrocarbure polyénique décroît les indices de liaison entre centres séparés par zéro ou un nombre pair de liaisons simples et accroît ceux des centres séparés par un nombre impair de ces liaisons. De plus les indices de liaison entre centres séparés par un nombre impair de centres sont nuls.

Appliquons cette règle aux systèmes conjugués apparentés à l'hexatriène.

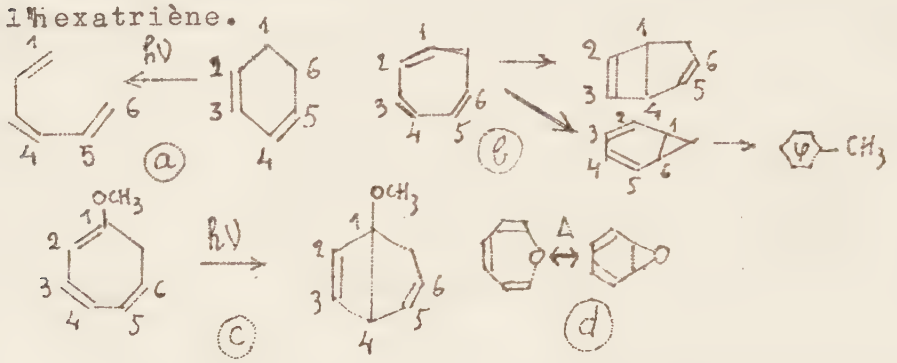


fig. 9

Les Fig. 9 a) à 9 d) représentent des réactions connues. La règle ci-dessus est confirmée numériquement par la grande variation des indices de liaison $p_{16} > p^*_{16}$ (réactions 9 a) et 9 b)) et $p_{14} < p^*_{14}$ (réactions 9 b) et 9 c)) lors d'une excitation électronique.

Dans le cas 9 c), $\Delta p_{36} \neq \Delta p_{14}$. Celà nous conduit à supposer que le groupement - OCH_3 doit favoriser une cyclisation à partir du carbone (1) auquel il est attaché.

Examinons maintenant les possibilités d'isomérisation, de la tropone (Fig. 10 a) et des tropolones (Fig. 10 b à d).

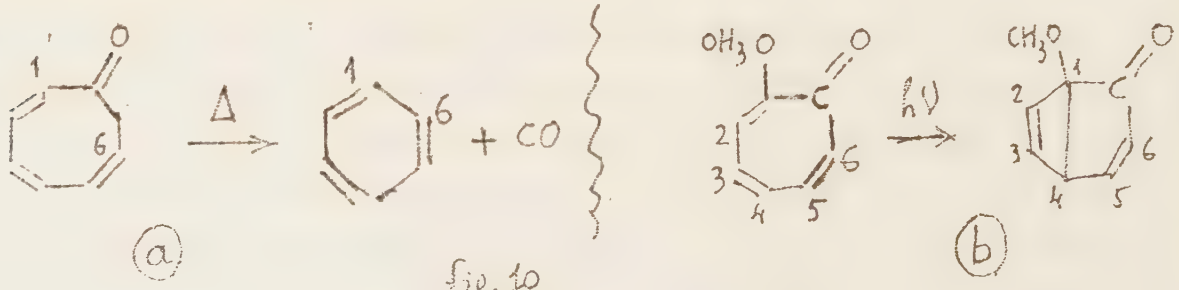


fig. 10

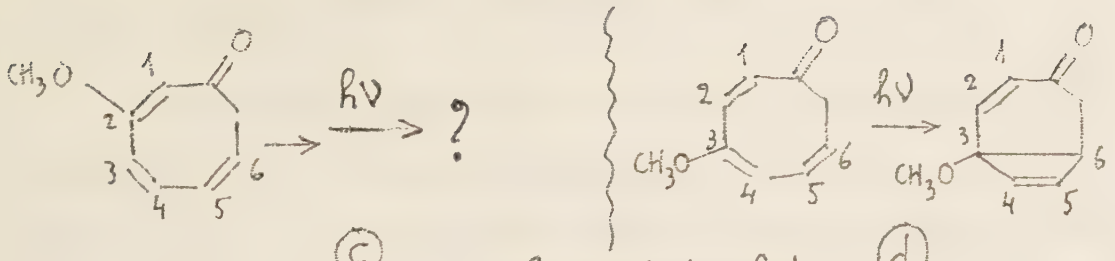


fig. 10 (suite et fin)

Le système conjugué est maintenant fermé sur le carbone d'un $> C = O$. Le calcul par la méthode Hückel montre que ce $- C = O$ n'affecte pas qualitativement le comportement du groupe triène. On peut donc expliquer la cyclisation photochimique (1-4) de l'α tropolone et (3-6) de la γ-tropolone si on ajoute à la variation des indices de liaison l'effet du $-OCH_3$ remarqué Fig 9 c). Cet effet ne peut jouer pour la β tropolone, qui ne se cyclise pas.

La réaction 10 a) s'apparente à 9 b) CHT →

Le raisonnement à partir d'indices simples issus de méthodes approximatives permet élégamment de comparer des réactions apparemment dissemblables et de mettre éventuellement en évidence des effets annexes. Mais cette approche très qualitative ne permet pas d'évaluer leur importance.

7°) Autres approches perturbatives de la forme des surfaces

L'approche du par. 6°) présente la particularité de calculer les tendances évolutives comparées des états (0) et (I) à partir de la configuration nucléaire au repos de l'état (0). Il existe de nombreux autres indices de réactivité statiques /36/, /22/ qui indiquent les évolutions favorisées, mais sur une surface de potentiel unique.

Ces indices sont donc apparentés à des méthodes de perturbation, puisqu'ils utilisent la configuration nucléaire initiale et analysent les possibilités d'évolution de la fonction électronique de l'état correspondant.

Donnons quelques exemples de ces méthodes :

a) La simulation au voisinage de l'état d'équilibre.

On assimile la surface de potentiel à un paraboloïde. Dans une direction de liaison, la tendance dissociative sera rendue par un coefficient d'anharmonicité lié à l'énergie de dissociation. Dans une direction correspondant à une rotation interne d'angle θ , on utilise /27/ des séries de Fourier en cos n θ .

On peut aussi proposer des formules issues d'approximations bien adaptées /29/ à la paramétrisation.

b) Les champs de force empiriques /30/.

Dans les cas de déformations pas trop importantes en énergie on peut simuler toutes les interactions par des potentiels empiriques. La méthode permet de calculer la configuration la plus probable de molécules semblables à celles à partir desquelles on a calibré les paramètres.

c) La méthode de Bader /28/, /35/.

Les mouvements de l'état fondamental sont considérés comme perturbations décrites par un mélange de cet état avec les états excités de symétrie adaptée au mouvement. La contribution la plus importante sera apportée par l'état décrit par une transition de la plus haute M.O. occupée (H.O.M.O.) à la plus basse M.O. inoccupée (L.U.M.O.), et cette méthode explique donc le rôle de ces M.O. dans certains indices de réactivité.

Aucune de ces approches n'est adaptée aux variations de configuration nucléaire demandant des énergies importantes. De plus, elles ne permettent pas le calcul des différences de comportement des configurations électroniques fondamentale et excitée.

IV - LES EFFETS ENERGETIQUES LIES AUX SURFACES DE POTENTIEL

Si on veut passer d'une configuration d'équilibre à une autre, on doit pouvoir tenir compte des variations de grande amplitude des coordonnées nucléaires et de la possibilité de barrières de potentiel élevées.

Il est encore possible d'utiliser des méthodes d'indices de réactivité. Par exemple on peut, au prix de suppositions simples /26/, déduire la position relative des paraboloïdes d'après les variations de l'indice de liaison. On peut aussi de proposer une configuration nucléaire à priori dans la zone de transition entre surfaces et calculer la variation d'énergie qui en résulte (méthodes des indices dynamiques /22/). Ces procédés sont cependant simplistes, et comme les indices statiques on doit les considérer plutôt comme un guide pour choisir à l'avance des directions d'évolution à étudier. On peut aussi utiliser l'intuition du chimiste ou les résultats expérimentaux. Examinons maintenant des méthodes de détermination de l'effet énergétique selon ces directions d'évolution.

1°) La méthode des diagrammes de corrélation.

La méthode des diagrammes de corrélation /31/ s'attache aux propriétés de la fonction d'onde électronique susceptibles d'être conservées /32/ au cours d'une évolution des configurations nucléaires, et relie l'état initial et l'état final conservant ces caractéristiques. Parmi les propriétés utilisables, les symétries de la fonction d'onde de la plupart des molécules polyatomiques sont trop triviales pour permettre de classer d'une manière détaillée les états possibles, et la méthode ne devient puissante qu'à l'aide de l'approximation LCAO-MO. En effet, chaque M.O. est caractérisée par le signe relatif des coefficients portés par les A.O. en forte interaction, chaque changement de signe étant un "noeud" de la M.O.

Au cours de l'évolution géométrique, les positions relatives de certaines A.O. peuvent changer mais s'il n'en résulte que de faibles modifications du réseau des interactions fortes entre A.O., on pourra identifier chaque M.O. par ses caractéristiques nodales importantes. D'autre part, chaque état est caractérisé par ses nombres d'occupation des M.O. Alors si un mode de déformation du système initial échange l'ordre de M.O. occupées et virtuelles, l'état fondamental du système deviendra un état excité dans la nouvelle géométrie, la réaction aura certainement une haute barrière de potentiel et sera "interdite" en état fondamental. Dans le cas où ce sont la HOMO et la LUMO qui échangent leurs positions, le plus bas état excité se corrèle à lui-même et la réaction sera "permise" dans cet état.

La méthode peut s'appliquer /31/, /33/, à des cocyclisations de 2 polyènes, à certains types de migrations σ et au cas des isoméries de valence.

2°) Application aux isoméries de valence.

Proposons nous de prédire le sens de cyclisation des polyènes /57/ :

Si on déforme par des rotations autour des liaisons C-C la chaîne d'un polyène linéaire $C_n H_{2n+2}$, il en résulte une diminution de l'interaction π entre les liaisons de type éthylénique et une variation des distances entre carbones non liés. Par relaxation des liaisons C-C, leurs distances varieront aussi partiellement mais le réseau des interactions fortes restera fondamentalement le même.

En particulier les orbitales atomiques π des carbones du polyène plan sont liées par une chaîne ouverte d'interactions fortes.

Soient χ_1, ... χ_{2p} ces A.O. Si on déforme le polyène de telle sorte que l'on rapproche les A.O. χ_1 et χ_{2p}, on ajoute une interaction forte à la chaîne, mais la perturbation résultante ne suffit pas à modifier la structure nodale, puisque les autres interactions fortes sont conservées. On peut donc identifier chaque M.O. au cours de l'évolution par le nombre de noeuds localisés entre les A.O. 1 et 2, 2 et 3, ... 2p-1 et 2p.

Si on tord le système de telle sorte que les A.O. 1 et p soient maintenant bout à bout et puissent donner une liaison σ, il résulte de cette déformation un effet énergétique pour chaque M.O. qui dépend du signe relatif des coefficients des A.O. 1 et 2p et du sens de la torsion. La M.O. sera stabilisée si $C_1 C_{2p} > 0$ et le sens de la torsion des A.O. χ_1 et χ_{2p} est tel qu'il augmente leur recouvrement. Ce mouvement représenté Fig. 11 a) est "Disrotatoire". Inversement le mouvement "corotatoire" Fig. 11 b) stabilise une M.O. telle que $C_1 C_{2p} < 0$.

Dans un polyène les M.O. π ont par ordre croissant d'énergie 0, 1, ... 2p-1 noeuds /36/. Alors la H.O.M.O. et la L.U.M.O. ont des produits $C_1 C_{2p}$ de signe contraire si bien qu'une évolution qui stabilise la L.U.M.O. déstabilise la H.O.M.O. : ces M.O. échangent leurs ordres d'énergie dans ce cas et l'évolution est interdite dans l'état fondamental.

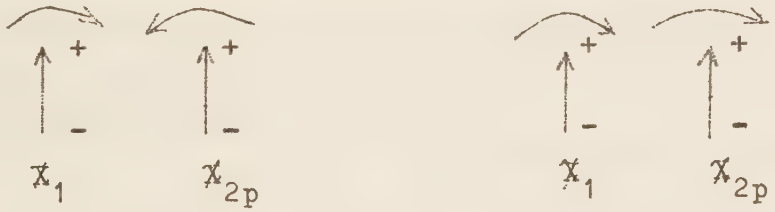


Fig. 11

Un polyène à 2p sommets ayant une H.O.M.O. à (p-1) noeuds, on en déduit que dans son état fondamental un polyène linéaire à 4q carbones se cyclise en mode corotatoire et un polyène à 4q + 2 carbones en mode disrotatoire.

3°) Les contraintes du semi-quantitatif.

La méthode des diagrammes de corrélation renseigne donc sur les possibilités d'intersection de surfaces de potentiel suivant les mouvements nucléaires considérés.

Elle permet de déceler si une barrière de potentiel élevée est prévisible et rend possible la prédiction de la faisabilité de nombreuses réactions. Cependant des considérations simples /34/ montrent que suivant un mode "permis" on peut trouver une barrière de potentiel empêchant la réaction. Celà est illustré par la démonstration qu'une isomérisation a toujours une barrière de potentiel /2/.

On est donc conduit à une approche plus quantitative. Cette approche a de plus le mérite d'obliger à préciser la notion d'évolution du système.

En effet, dans la méthode des diagrammes de corrélation, on ne précise pas les configurations nucléaires par lesquelles on fait passer le système. Mais si on veut évaluer la hauteur d'une barrière de potentiel, on doit choisir un paramètre qui définira l'avancement de la transformation et rechercher pour chaque valeur de ce paramètre la configuration nucléaire la plus stable dans l'état électronique considéré. Celà définit un chemin de réaction sur la ou les surfaces de potentiel tel qu'il passera par le "col" le moins élevé, ou la "brèche" la plus échancrée dans une arrête d'intersection.

Dans le cas d'un col, le système évolue sur une surface de potentiel unique $E_A(N)$ et on doit résoudre l'équation $E_A(N', \rho)$ = minimum, ρ étant le paramètre d'avancement de la réaction appelé coordonnée de réaction et N' les autres coordonnées nucléaires. L'équation a en général pour chaque valeur de ρ une seule solution en N' et on peut donc définir une loi $N'(\rho)$ qui est le chemin de réaction. Le sommet du col est la valeur maximum de $E_A(N'(\rho), \rho)$.

Dans le cas d'une brèche, correspondant au minimum sur l'arête d'intersection des surfaces $E_A(N)$ et $E_B(N)$, il faut résoudre les équations simultanées en N_o $E_A(N_o) = E_B(N_o)$ et $E_A(N_o)$ = minimum, puis calculer un chemin de réaction allant du minimum de $E_A(N)$ à (N_o) et de (N_o) au minimum de $E_B(N)$. On verra au chapitre V que ce problème beaucoup plus difficile peut être évité puisqu'on peut toujours se ramener au cas d'une surface unique.

4°) Exemple d'application au butadiène dans l'approximation LCAO-MO.

La Fig. 12 montre les mouvements qui peuvent déformer une molécule de cis butadiène pour donner une molécule de cyclobutène. Le système possédant 24 degrés de liberté interne, le rapprochement des carbones 1 et 4 et la rotation concertée corotatoire ou disrotatoire des $-CH_2$ autour des liaisons C_1C_2 et C_3C_4 s'accompagne évidemment de nombreux autres ajustements des distances internucléaires. En particulier on doit attendre une élongation des liaisons 1-2 et 3-4 et un raccourcissement de la liaison 2-3, comme l'indiquent les données expérimentales /37/.

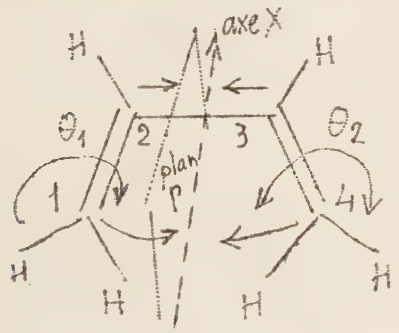


Fig. 12

On se borne d'abord /34/ à appliquer les approximations EHT /18/ au système des 4 A.O. initialement π des 4 carbones, car les 4 M.O. correspondantes subissent les effets les plus importants lors de l'évolution. Leurs énergies dépendent de la géométrie du système par l'intermédiaire des recouvrements entre les 4 A.O.

Limitons-nous de plus à des mouvements conservant la symétrie par rapport à l'axe X dans le mode corotatoire (CO) et maintenant (1 2 3 4) coplanaires ou la symétrie par rapport au plan P dans le mode disrotatoire (DIS).

Avec les même notations, qu'au chap. III 5°), on trouve pour les énergies ε_i des 4 M.O. :

$$\varepsilon_i = H\left(1 + \frac{K-1}{1-R_i}\right)$$

R_i étant donné par l'une des 4 expressions :

$$R^{+}_{A,S} = \frac{\mp (S_{14}+S_{23}) + \sqrt{(S_{23}-S_{14})^2 + 4\,(S_{12} \pm S_{13})^2}}{2\left[S_{14}S_{23} - (S_{12} \pm S_{13})^2\right]}$$

$$R^{-}_{A,S} = \frac{\mp (S_{14}+S_{23}) - \sqrt{(S_{23}-S_{14})^2 + 4\,(S_{12} \mp S_{13})^2}}{2\left[S_{14}S_{23} - (S_{12} \pm S_{13})^2\right]}$$

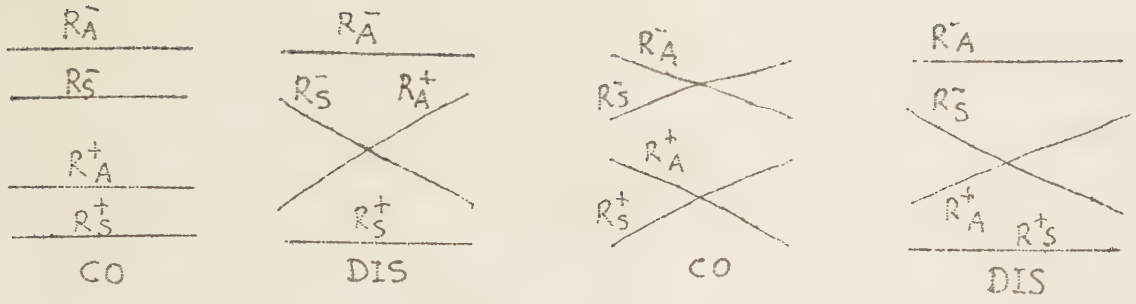
Dans chacune de ces 2 expressions les signes supérieur et inférieur correspondent aux symboles S et A respectivement.

Puisqu'on s'est limité à des évolutions symétriques, on peut choisir pour coordonnée de réaction les quantités

$\theta^n_1 = \frac{1}{2}(\theta_1 + \theta_2)$ ou $\theta^n_2 = \frac{1}{2}(\theta_1 - \theta_2)$ telles que en mode CO on a toujours $\theta^n_2 = 0$ et en mode DIS, $\theta^n_1 = 0$, l'autre coordonnée variant de 0 à $\pi/2$ entre les géométries du cis butadiène et du cyclobutène.

On montre alors /34/ que les énergies des M.O. varieront d'une manière schématisée par les diagrammes de corrélation de type I ou de type II (Fig. 13), suivant que l'on aura

$|S_{14}| < S_{23}$ ou $|S_{14}| > S_{23}$ à $\theta^n = 90°$.



Type I Type II

Fig. 13

Il résulte de ces diagrammes que l'état fondamental à $\theta^n = 0°$ se corrèle à l'état fondamental à $\theta^n = \pi/2$ en mode corotatoire et à un état excité en mode disrotatoire. On retrouve la règle du chap. IV 2°).

Par contre on ne sait pas si dans le plus bas excité les distances 1-4 et 2-3 seront telles que l'on se trouve dans le cas I ou le cas II (Fig. 13), et donc si la réaction sera plutôt favorisée en mode CO ou DIS.

Il est clair que les distances interatomiques dépendent beaucoup des interactions σ. Des conclusions plus précises nécessitent donc l'introduction des A.O. σ non considérées explicitement jusque là. Celà est possible avec la méthode EHT complète /18/, utilisée dans ce qui suit.

Bien que cette méthode soit relativement rapide et que le choix de chemins d'évolutions symétriques réduise le nombre de degrés de liberté, la minimisation de l'énergie potentielle par rapport à tous les paramètres géométriques importants pour chaque valeur de θ^n examinée aurait demandé de trop nombreux calculs. Nous avons trouvé suffisant de ne chercher la géométrie d'énergie minimum que pour quelques valeurs de $\theta^n_{1,2}$ et nous avons interpolé leurs variations en fonction de θ^n par une loi convenable. On définit ainsi un chemin de réaction un peu moins favorable que le meilleur chemin possible.

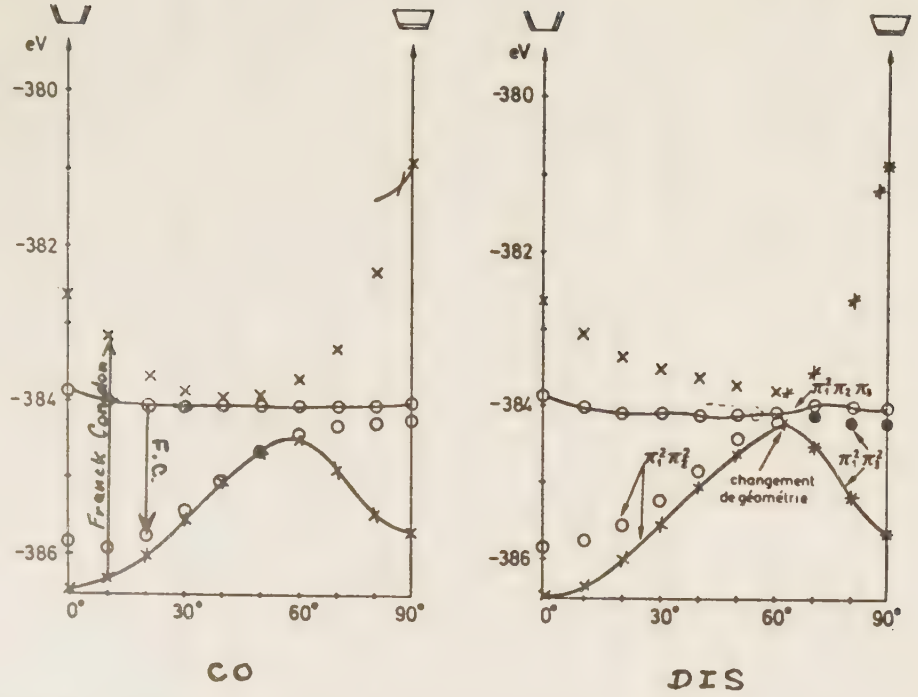


Fig 14. Evolution selon les modes corotatoire et disrotatoire symetrique

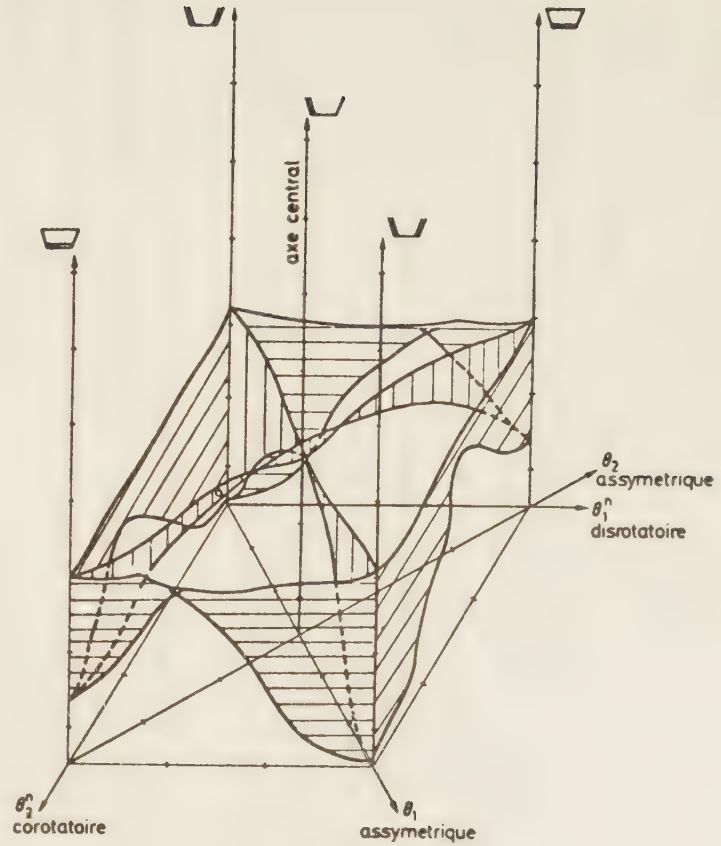


Fig. 15. Surface de réaction selon les deux degrés de liberté θ_1^n et θ_2^n. Toutes les surfaces hachurées sont dans des plans verticaux. Les portions de ces surfaces verticale qui se cachent mutuellement ne sont pas hachurées.

Dans la Fig. 14 on a calculé un chemin de réaction pour l'état fondamental et le plus bas état excité, en modes CO et DIS. Dans le cas de l'état fondamental en mode DIS on se heurte aux difficultés mentionnées au 3°) puisqu'il faudrait rechercher une brèche le long d'une arrête et on s'est contenté de rapporter un croisement apparent des deux branches du chemin de réaction. Dans les fig. CO et DIS on indique l'énergie de l'état excité de même géométrie (transition de Franck et Condon) pour un chemin de réaction en état fondamental et celle de l'état fondamental F. et C. pour un état excité. On voit que la relaxation des coordonnées diminue considérablement l'énergie.

En état fondamental, la barrière de potentiel en mode CO est trouvée inférieure à la barrière apparente en mode DIS, qui n'est qu'une limite inférieure d'une barrière correctement calculée.

Dans l'état excité il n'y a pas de barrière apparente.

La Fig. 15 montre le résultat obtenu en joignant aux Fig. 14 le calcul de chemins de réaction suivant les modes totalement assymétriques ($\theta_1 = 0°$, $\theta_2 = 0$, ... 90°) ou ($\theta_1 = 90°$, $\theta_2 = 0$, ..., 90°), de sorte que toutes les variations de θ_1 et θ_2 soient permises, associées aux relaxations géométriques les plus importantes (mais 1, 2, 3, 4 restent coplanaires).

On voit que la molécule est piégée dans l'état fondamental dans les géométries du cis butadiène et du cyclobutène et s'échappe le moins difficilement par le chemin CO. Dans l'état excité F.C., les possibilités de relaxation vibrationnelle permettent énergétiquement d'atteindre la géométrie assymétrique (axe central), à partir de laquelle les produits CO et DIS sont également possibles. Comme au chap. III le choix du produit final dépendra des possibilités de transition entre la surface de l'état excité et celle de l'état fondamental. Leur calcul est difficile. De plus les seuls mouvements étudiés conservant (1234) coplanaires, les possibilités de transformation géométrique dé-

pendant d'une rotation autour de la liaison (23) seraient à considérer. L'expérience montre d'ailleurs /48/ la diversité des réactions suivant une excitation thermique ou électronique.

5°) Bilan de l'approche de la réactivité par les surfaces de potentiel.

On a vu que les mouvements possibles sont commandés par la forme des surfaces. Malheureusement il est difficile de choisir parmi les mouvements les plus probables à cause de leur interaction avec un grand nombre de degrés de liberté affectés par le mouvement considéré.

Les progrès de la prévision des réactivités dépendent d'une approche habile des mouvements nucléaires. Cependant, il est certain que les zones de haut de barrière et d'intersection franchie ou évitée jouent un rôle essentiel dans les transitions entre surfaces. Nous avons choisi de porter nos efforts sur cet aspect du problème et de perfectionner les méthodes de calcul adaptées au problème des surfaces de potentiel.

V - SURFACE DE POTENTIEL ET INTERACTION DES CONFIGURATIONS ELECTRONIQUES

1°) L'utilité de méthodes de calcul plus élaborées.

Une conséquence observée /34/ de l'emploi de la méthode EHT est que les distances interatomiques à l'équilibre sont environ 30 % trop grandes. On peut donc se demander si l'importance relative des interactions C-C, C-H, H-H a bien été respectée dans l'exemple IV 4°). De plus la méthode ne permet pas de distinguer les états électroniques excités singulet et triplet. Il est vrai que EHT est une méthode particulièrement simpliste.

On pourrait utiliser une méthode de calcul des interactions au niveau de la base des O.A. qui rende mieux compte des champs de force que la paramétrisation E.H.T. Cependant un mauvais choix de méthode peut conduire à une détérioration qualitative de la surface au voisinage des zones de transition entre états : c'est le cas avec la méthode perfectionnée la plus courante, dite SCF /22/, où les interactions entre électrons sont effectivement calculées, et où l'on recherche les états d'énergie monoélectroniques tenant compte le mieux possible de leurs interactions mutuelles (M.O. autocohérentes). Dans l'état fondamental de la molécule à 2 N électrons où les m plus basses M.O. sont occupées, chaque état d'énergie monoélectronique dépend des m-1 autres M.O. occupées. Lorsque la molécule évolue vers une configuration nucléaire où les diagrammes de corrélation prévoient un renversement de l'ordre des M.O. m et m+1, à chacun des deux états d'occupation possibles correspondent des M.O. SCF souvent très différentes. On constate en pratique en ces configurations nucléaires la difficulté ou même l'impossibilité d'une convergence numérique du procédé SCF et un saut d'énergie sans signification physique au voisinage de la valeur de transition de la coordonnée de réaction /38/.

Ces difficultés proviennent de l'inexactitude d'une description de l'état électronique par une seule configuration électronique lorsqu'une autre configuration est d'énergie voisine. Elles peuvent être surmontées par l'emploi des méthodes dites d'interaction de configurations électroniques (I.C.).

2°) Les conséquences d'un mélange de configurations électroniques.

Comme on l'a vu en I 3°), les surfaces de potentiel de deux états électroniques corrects ne se croisent en général pas. Soient Ψ_A et Ψ_B des fonctions d'onde approchées correspondant à 2 configurations électroniques différentes et que les raisonnements du chap. IV montrent susceptibles de croise-

ment. Montrons qu'il suffit de les remplacer par une combinaison linéaire convenable (dite fonction d'I.C.) pour obtenir de nouvelles surfaces évitant le croisement.

Pour les fonctions Ψ_A et Ψ_B ,
$H_{AB} = \langle \Psi_A \mid H_{el} \mid \Psi_B \rangle \neq 0$ et on peut chercher des meilleures fonctions $\Psi_I = \cos\theta \cdot \Psi_A - \sin\theta \cdot \Psi_B$
et $\Psi_{II} = \sin\theta \cdot \Psi_A + \cos\theta \cdot \Psi_B$ telles que $\langle \Psi_I \mid H_{el} \mid \Psi_{II} \rangle = 0$, en même temps que $\langle \Psi_I \mid \Psi_{II} \rangle = 0$.

Ces conditions sont réalisées si $tg2\theta = 2H_{AB}/(H_{BB}-H_{AA})$
D'autre part $E_{II}-E_I \equiv \langle \Psi_{II} \mid H_{el} \mid \Psi_{II} \rangle - \langle \Psi_I \mid H_{el} \mid \Psi_I \rangle =$

$$\sin 2\theta \cdot \left((H_{BB}-H_{AA})^2/2H_{AB} + 2H_{AB}\right)$$

Lors d'une évolution continue des configurations nucléaires, Ψ_A, Ψ_B et H_{el} subissent des variations qui entraînent une variation de θ et donc de Ψ_I et Ψ_{II}.

Supposons une évolution passant par une configuration nucléaire (N_o) où $H_{BB} = H_{AA}$. Alors $tg\,2\theta$ devient ∞ puis change de signe : $2\theta\ (N_o) = \pi/2$ ou $\frac{3\pi}{2}$. Il n'en résulte pas de changement de signe pour $\sin 2\theta$ et donc $E_{II} - E_I$ reste du signe de $(\sin 2\theta_o \cdot H_{AB})$. L'angle θ et donc les fonctions Ψ_I et Ψ_{II} n'ont subi aucune discontinuité. On pourrait montrer que même si H_{AB} s'annule simultanément à $H_{BB} - H_{AA}$ lors de l'évolution nucléaire considérée, $(E_{II}-E_I)$ conserve toujours le même signe*/2/.

---

*Lorsque $H_{AA}-H_{BB}=H_{AB}=0$, $E_I-E_{II}=0$. On passe de Ψ_I à Ψ_{II} par une évolution présentée Fig. 3.

Le mélange optimum des 2 configurations électroniques Ψ_A et Ψ_B a permis de définir deux nouvelles fonctions d'onde électroniques représentées par des surfaces de potentiel dont l'une est toujours au-dessus de l'autre.

La zone du croisement évité a cependant des propriétés voisines de celles d'un croisement franc : elle correspond à une barrière de potentiel élevée sur la surface inférieure et à une possibilité de TNR $\Psi_{II} \rightarrow \Psi_I$.

3°) Interaction de configurations multiples.

L'interaction de configuration est donc nécessaire pour représenter qualitativement le comportement des surfaces de potentiel au voisinage des intersections évitées /44/. Dans le cas des méthodes de calcul non empiriques, ou bien dont la paramétrisation ne cherche pas à simuler les effets du réarrangement concerté des électrons, l'interaction des configurations électroniques a également pour rôle de tenir compte de cet effet de corrélation des mouvements électroniques. La corrélation apporte une stabilisation qui est parfois indispensable pour rendre compte de l'existence de certaines molécules (c'est par exemple le cas pour F_2 /39/). Dans de tels cas, l'effet de l'I.C. sur la surface de potentiel est très important qualitativement.

Même dans des situations moins critiques, les corrections apportées par l'énergie de corrélation sont toujours au moins de l'ordre de grandeur des énergies des barrières de potentiel et dépendent de la configuration nucléaire. C'est pourquoi on doit chercher des moyens de les introduire convenablement pour toutes les configurations nucléaires concernées par la réaction.

- On peut choisir un nombre restreint de configurations électroniques et chercher à optimiser simultanément les coefficients de la combinaison linéaire de ces configurations et les M.O. utilisées pour les définir (méthode multi-configuration

SCF). Cette méthode M.C. SCF se révèle souvent efficace. Cependant lorsque le système subit de grosses modifications des configurations nucléaires, les configurations électroniques importantes peuvent changer /40/ au cours de l'évolution. De plus la convergence numérique du procédé n'est pas toujours bonne.

- On peut mélanger un nombre aussi grand que possible des configurations électroniques susceptibles d'interagir avec les configurations électroniques indispensables à la description qualitative du système en évolution.

Dans les deux cas le choix des configurations est guidé par la grandeur prévisible des éléments de matrice.

4°) Choix des configurations et calcul des éléments de matrice

Les règles de calcul /22/ des éléments de matrice $\langle \Psi_A | H_{el} | \Psi_B \rangle$ montrent qu'il ne peut y avoir interaction directe entre deux configurations électroniques que si la somme des valeurs absolues des différences de leurs nombres d'occupation des M.O. est inférieure à 5*. Il en résulte que :

1 - La configuration électronique fondamentale n'interagit directement qu'avec les mono et di excitations.

2 - Les configurations mono excitées n'interagissent directement qu'avec certaines familles de di et tri excitations.

Cependant deux configurations ayant un élément de matrice nul entre elles peuvent interagir indirectement par l'intermédiaire de configurations interagissant avec toutes les deux.

---

*Cette règle provient de l'orthogonalité des M.O. et du fait que l'hamiltonien ne contient que des opérateurs mono et bi électroniques.

Ces effets indirects sont souvent petits : par exemple l'introduction des configurations tri excitées et au-delà ne modifie que très peu l'état fondamental du benzène /41/.

Il en résulte que l'on peut se limiter à un nombre restreint de types de configuration mono, di et tri excitées. Le calcul des meilleures combinaisons linéaires de ces configurations est traité au chap. VI. Examinons ici les problèmes posés par la détermination des éléments de matrice d'interaction de configuration.

Nous avons donné Table I les résultats de l'application des règles de Slater /22/ aux interactions de configuration singulet et triplet entre fondamental (pour singulet seul), mono et di excitations, et le type de tri excitations le plus susceptible d'interactions avec les mono et di excitations, noté $i^2j \rightarrow k^2l$.

Les fonctions électroniques de propriétés de spin convenables sont précisées table I. (On a utilisé autant que possible les conventions de /42/).

Il est clair que les risques d'erreur seraient très importants si on cherchait à formuler les éléments de matrice d'interaction avec des tri excitations, des quadri excitations...

Certains auteurs ont donc proposé des méthodes automatiques de calcul des formules dans le cas général /43/. Bien que certaines de ces méthodes aient donné lieu à des réalisations efficaces /58/, nous avons préféré utiliser /44/ des programmes basés sur les formules de table I, qui ne demandent que quelques tests rapides par élément de matrice.

5°) Conséquences pratiques de la forme des éléments de matrice

On voit table I que chaque élément de matrice est la somme d'un nombre restreint d'intégrales moléculaires de forme générale $\mathcal{S}_{ij}^{kl}$, où i, j; k, l sont des M.O.

Chaque M.O. étant elle-même combinaison linéaire de M orbitales atomiques p, q, r, s, on a :

$$\mathcal{S}_{ij}^{kl} = \sum_{p=1}^{M} \sum_{q=1}^{M} \sum_{r=1}^{M} \sum_{s=1}^{M} C_{ip}\, C_{jq}\, C_{kr}\, C_{ls} \langle pq \mid rs \rangle$$

Si l'on s'intéresse à une I.C. de K configurations, il faudra donc effectuer $\mathcal{O}\, K^2\, M^4$ opérations pour construire la matrice.

Si la base atomique est très étendue (M grand), le temps de calcul correspondant risque d'être prohibitif. Il existe deux moyens principaux d'éviter la dépendance en M^4.

1 - On peut choisir une base d'A.O. localisées spatialement et orthogonales. Le procédé le plus utilisé consiste à transformer une base d'A.O. en une base d'hybrides adaptés à la molécule et à orthogonaliser symétriquement ces hybrides. /45/. On montre /46/ que chaque A.O. orthogonalisée notée $\bar{p}$ n'étant combinaison linéaire que des A.O. les plus voisines de son centre de gravité électronique, alors toute intégrale $\langle \bar{p}\, \bar{q} \mid \bar{r}\, \bar{s} \rangle$ sur la base orthogonalisée n'est somme que d'un nombre restreint d'intégrales $\langle p\, q \mid r\, s \rangle$.

Mais de plus on constate /45/ que seules les intégrales des types $\langle \bar{p}\, \bar{p} \mid \bar{q}\, \bar{q} \rangle$ sont non négligeables. La dépendance en M^4 est donc ramenée à une dépendance en M^2.

Cependant on peut pousser plus loin les avantages pratiques de la localisation.

2 - On peut choisir des M.O. localisées simulant le graphe chimique de la molécule /47/.

Alors chaque M.O. n'est plus qu'une combinaison linéaire de quelques A.O. et la dépendance en M^4 disparait. Un inconvénient du procédé est que le nombre K de configurations électroniques à introduire croît beaucoup si on recherche une description satisfaisante. Les méthodes PCILO et PCILON /47/ qui utilisent cette idée ont cependant conduit à des méthodes de calcul très rapides, en partie parce que l'on peut sélectionner les configurations importantes sur des critères physiques, et en partie parce qu'on se contente de la méthode des perturbations au 3ème et 2ème ordre pour calculer l'énergie et la fonction d'onde. On discute empiriquement ce dernier point en VI 2°).

VI - OBTENTION DES FONCTIONS ELECTRONIQUES A PARTIR DE L'INTERACTION DE CONFIGURATIONS

1°) La transformation en un problème de calcul matriciel.

Soit un ensemble de M fonctions φ_i représentant par exemple des configurations électroniques mono, di, tri excitées par rapport à une configuration initiale.

Ces fonctions sont supposées orthonormées :

$$\langle \varphi_i \mid \varphi_j \rangle = \delta_{ij} .$$

Il résulte du théorème de Mac Donald /22/ que les combinaisons linéaires $\psi_k = \sum_{i=1}^{M} C_{ik} \varphi_i$ les meilleurs possibles du point de vue énergie sont telles que :

$$\langle \psi_k \mid \psi_l \rangle = 0 \quad \text{et} \quad \langle \psi_k \mid H_{el} \mid \psi_l \rangle = 0$$

Par conséquent, les vecteurs $\mathbb{C}_k$ sont les vecteurs

propres de la matrice $\mathbb{H}$, telle que $\mathbb{H}_{kl} = \langle \varphi_k | H_{el} | \varphi_l \rangle$ et les valeurs propres de cette matrice sont les énergies des états d'I.C.

Le problème de la recherche des meilleures fonctions d'I.C. se ramène donc au problème de la diagonalisation de matrices symétriques de rang M.

Si M est petit, on peut se contenter des méthodes classiques /49/ de diagonalisation. Cependant, ces méthodes deviennent inutilisables lorsque M est grand et on doit alors tirer parti des particularités du problème de l'I.C.

2°) Les propriétés de la matrice d'I.C.

1 - H_{el} étant un opérateur hermitien, $\mathbb{H}_{ij} = \mathbb{H}_{ji}$. Les valeurs propres de $\mathbb{H}$ sont donc réelles.

2 - Il est assez fréquent que l'on ait la relation

$$|\mathbb{H}_{ii} - \mathbb{H}_{jj}| > |\mathbb{H}_{ij}|.$$

La matrice $\mathbb{H}$ n'est donc pas trop loin de la diagonalité, et ses vecteurs propres pas trop loin des vecteurs unitaires $\mathcal{C}_{(i)}$, définis comme un vecteur ayant toutes ses composantes $C_j = 0$ sauf $C_i = 1$.

Il en résulte qu'on peut souvent rechercher une solution approchée par des méthodes de perturbation.

3 - La matrice peut avoir beaucoup d'éléments rigoureusement nuls. Par exemple si les fonctions de base comportent beaucoup de di excitations (ij → kl), la plupart d'entre elles diffèrent par au moins deux indices et n'interagissent pas directement.

4 - On ne recherche que quelques vecteurs propres parmi ceux ayant les valeurs propres les plus basses, car ce sont surtout les premiers états excités qui ont un intérêt chimique.

Il arrive cependant, par exemple en astrophysique, que l'on s'intéresse à des états très excités, et on doit donc être capable d'extraire des vecteurs propres ne correspondant pas aux premières valeurs propres.

3°) La méthode de résolution approchée CIPSI.

Il existe des méthodes de perturbation propres à la Mécanique Quantique /52/. On se contente ici d'examiner le comportement d'une méthode /50/ utilisable pour toute matrice ayant les propriétés VI a et qui s'apparente aux méthodes de perturbation au 2ème ordre. Il est permis de penser que les conclusions qualitatives que nous avons obtenues /51/ sont transposables à d'autres applications de la théorie des perturbations en mécanique quantique.

Les étapes sont les suivantes :

a) Données initiales :

1) un lot I_i d'indices i définissant les composantes initialement supposées importantes.

2) la matrice A, dont seuls 1 tous (ou presque) les éléments diagonaux et 2 tous les éléments des vecteurs lignes a_i, i étant soit un des indices initialement donnés, soit un des indices qui rejoindront ce groupe aux étapes ultérieures, seront utilisés.

3) le numéro d'ordre du vecteur cherché parmi ceux de la matrice de coeur définie ci-dessous.

4) Un critère de poids relatif limite des composantes du vecteur W défini ci-dessous.

b) On construit la matrice de coeur B à partir des $A_{ii'}$, où i et i' $\in$ I.
On diagonalise cette matrice et choisit le vecteur X parmi ses

vecteurs propres. La valeur propre correspondante est le λ_o (c.a.d. "l'énergie" d'ordre 1)

c) On reporte dans un vecteur W initialisé à 0 les composantes de X . Pour chaque i

1) on calcule $v_i = (a_i, W)^*$ et porte dans la $i^{ème}$ composante d'un vecteur V initialisé à 0

2) Simultanément on modifie les v_j (où $j \notin I$) de la quantité $A_{ij} W_i$

d) Pour tous les $v_j \neq 0$ et $j \notin I$ on calcule $\Delta w_j = (v_j - \lambda_o w_j)/(\lambda_o - A_{jj})$ et augmente simultanément $\sum_{(i+j)} (W_j)^2$

e) On examine si des w_j^2 sont plus grands qu'un critère choisi. Si oui, on ajoute j au lot I (qui ne peut donc qu'augmenter au cours du calcul). L'inspection terminée, on va en b) si le nouveau lot est plus grand que le précédent, sinon on va en f).

f) On annule V , recalcule les $v_i = (a_i, W)$ et incrémente les v_j comme ci-dessus (C, étape 2)

On ajoute aux v_j la quantité $A_{jj} w_j$ $(j \notin II)$

g) On calcule (W, V) et on en tire

$$\lambda_1^{(1)} = (W, V) / (W, W)$$

Si $\lambda_1^{(1)}$ est suffisamment proche de la précédente valeur calculée on sort du processus. Sinon, on retourne au d) où $\lambda_1^{(1)}$ remplace λ_o et où les w_j ne sont plus nuls pour $j \notin I$.

λ_1 est l'énergie au 2ème ordre.

---

* (a, b) désigne le produit scalaire des vecteurs a et b .

Considérons par exemple la matrice 50×50 définie par $\mathbb{A}_{ij} = \left[\frac{4(N+1-i)\,(N+1-j)}{(2N+2-i-j)^2} \right]^2$ et par

$\mathbb{A}_{ii} = 0.; 0.5, 0.5; 1., 1., 1.; \ldots$ avec $N = 50$

Cette matrice a des ressemblances avec les matrices d'interaction de configuration. Les trois premiers vecteurs propres (ceux qui ont les valeurs propres les plus basses) s'étalent sur tous les coefficients avec déclin progressif des composantes pour $i > 10$, mais des coefficients qui sont encore d'environ 0.005 vers $i = 40$.

Dans le tableau II on a choisi pour $\mathbb{B}_o$ la matrice des 6 premières composantes, qui convient bien pour les 3 premiers vecteurs. Les poids limites du a, 4) choisis, sont indiqués. Ils sont toujours plus petits que la valeur "moyenne" 1/50. Pour chaque étape du calcul, on indique le rang de la matrice $\mathbb{B}$, le λ_o et le λ_1 limite (atteint en au plus 3 itérations entre les étapes g et d lorsque la matrice de coeur finale est trouvée)

Tableau II

Poids limite Δw_i	. 0.5/50	. 0.05/50	. 0.005/50	. 0.0005/50
Valeur propre exacte				
1er vecteur propre -0.922401	[6] -0.891933=λ_o -0.936182=λ_1	[6] id [10] -0.910739 -0.924362	[6] id [30] -0.921374 -0.923555	[6] id [39] -0.922261 -0.922436
2ème vecteur propre -0.499910	[6] -0.499792 -0.500189	id	id	id
3ème vecteur propre -0.354915	[6] -0.290556 -0.354549	[6] id [15] -0.348700 -0.355476	[6] id [31] -0.352707 [32] -0.353198 -0.356239	[6] id [38] -0.354523 [42] -0.354898 -0.354923

On constate 1) Lorsque l'on diminue le poids limite, il y a une progression irrégulière, mais certaine, vers la solution exacte.

2) La valeur propre au deuxième ordre est toujours plus basse que celle au premier ordre. Ce résultat est une transposition d'une propriété de la théorie des perturbations au 2ème ordre.

3) Il faut diagonaliser des matrices très proches de la matrice complète pour satisfaire les critères fins, alors que la valeur propre trouvée n'est pas excellente.

4) Si on se satisfait d'une faible précision, le procédé est très efficace.

On voit cependant que la correction au deuxième ordre éloigne parfois λ_1 de la valeur exacte autant que l'était la valeur propre d'ordre 1. Ce résultat provient de corrections Δw_j souvent très mauvaises.

On ne peut donc faire confiance au vecteur propre ainsi obtenu et celà peut être critique si l'on cherche à calculer des caractéristiques de l'état électronique comme ses indices statiques de réactivité ou son moment de transition.

C'est pourquoi, malgré la rapidité de cette méthode et l'avantage très important de la non nécessité du calcul de toute la matrice A , on peut se proposer de rechercher des méthodes qui utilisent aussi les propriétés VI 1°), mais calculent beaucoup plus exactement valeurs et vecteurs propres.

4°) Les méthodes variationnelles : extrémisation du quotient de Rayleigh et de la variance.

On sait que les équations /52/ de la théorie des perturbations au 3ème ordre demanderaient le calcul de toute la matrice. Si on ne se contente pas du 2ème ordre, on peut donc pré-

férer renoncer complètement aux méthodes de perturbation et choisir des méthodes variationnelles. Examinons deux critères qui engendrent des méthodes applicables pratiquement :

a) Extrémisation du quotient de Rayleigh.

Soit X un vecteur d'essai et A la matrice. Si X_o est vecteur propre $AX_o = \lambda_o X_o$. La quantité $\lambda = (X, AX) / (X, X)$ dite quotient de Rayleigh de X, tend donc vers λ_o lorsque X tend vers le vecteur propre X_o.

Si X est une approximation au vecteur propre de valeur propre extrême (la plus grande ou la plus petite), alors on peut se proposer /53/ de modifier X par des vecteurs αY choisis de telle sorte qu'ils extrémisent λ.

Supposons que l'on ait obtenu ainsi le vecteur propre X_o de valeur propre extrême. On peut montrer alors /49/ que la matrice $(A - q\, X_o^{\dagger} \cdot X_o)$ a sa valeur propre λ_o transformée en $\lambda_o - q$, les autres valeurs propres étant inchangées. On peut donc choisir q de telle sorte que la deuxième valeur propre devienne la valeur propre extrême.

Shavitt et coll. /53/ ont montré qu'il est possible pratiquement d'éviter toute modification de A et de se contenter d'opérations qui n'affectent que les vecteurs manipulés. Il est cependant prévisible que l'obtention du $m^{ième}$ vecteur propre exige la détermination des (m-1) premiers vecteurs propres avec une précision au moins équivalente à celle espérée. C'est pourquoi on peut préférer choisir un autre critère variationnel.

b) Minimisation de la variance du vecteur /54/.

λ étant le quotient de Rayleigh de X, soit

$$W = \left\{ (AX - \lambda X), (AX - \lambda X) \right\} / (X, X) \geq 0$$

Il est clair que si $W = 0$, $\mathbb{X}$ est vecteur propre de valeur propre λ et réciproquement. On peut donc se proposer de minimiser W en modifiant le vecteur initial $\mathbb{X}$.

Supposons $(\mathbb{X} , \mathbb{X}) = 1$ et écrivons $\mathbb{X}$ sous forme d'une combinaison linéaire des N vecteurs propres de $\mathbb{A}$ (on désigne désormais par N le rang de $\mathbb{A}$) :

$$\mathbb{X} = \sum_{i=1}^{N} c_i \, \mathbb{X}_i \quad \text{avec} \quad \sum_{i=1}^{N} c_i^2 = 1 \qquad (1)$$

Alors $\lambda = (\mathbb{X} , \mathbb{A}\mathbb{X}) = \sum_{i=1}^{N} c_i^2 \, \lambda_i$ où λ_i est la $i^{\text{ème}}$ valeur propre

et $W = \left[\sum_i c_i (\lambda_i - \lambda) \mathbb{X}_i \right]^2 =$

$$\sum_{i=1}^{N} c_i^2 (\lambda_i - \lambda)^2 \geq \sum_{i=1}^{N} c_i^2 (\lambda_o - \lambda)^2 \qquad (2)$$

où λ_o est la valeur propre la plus proche de λ .

La quantité $\sqrt{(\lambda_o - \lambda)^2}$ est l'incertitude maximum $\Delta\lambda_o$ sur la valeur propre λ_o lorsqu'on la calcule avec le vecteur $\mathbb{X}$ de variance W et on a, en tenant compte de (1) et (2) :

$$\Delta \lambda_o \leq \sqrt{W}$$

Cette inégalité est l'équivalent pour un espace vectoriel ordinaire de la relation démontrée par Weinstein /55/ dans l'espace de Hilbert où opère l'hamiltonien H_{el}.

Il est clair d'après la démonstration ci-dessus que l'erreur sur λ_o sera en général beaucoup plus petite que $\sqrt{W}$. On voit que si λ_o est la seule valeur propre située dans l'intervalle $(\lambda - \sqrt{W} , \lambda + \sqrt{W})$, on est certain que toute mo-

dification de X diminuant W fait tendre λ vers λ_o et X vers X_o.

Le critère de minimisation de W a sur celui d'extrémisation de λ l'avantage de rendre inutile la connaissance de tout autre vecteur propre que celui recherché.

5°) <u>La relaxation variationnelle des composantes du vecteur</u>.

On peut se proposer de corriger X composante par composante en lui ajoutant des vecteurs $\alpha\, e_i$ (e_i est défini en VI 2°), et en ajustant α variationnellement de telle sorte que l'on extrémise λ (méthode MOR /53/) ou que l'on minimise W (méthode que nous appelons "W" /54/).

L'expérience numérique et le raisonnement montrent que ces deux méthodes sont les procédés les plus efficaces d'amélioration de X lorsque A est une matrice de perturbation. Ils ont de plus l'avantage de ne demander que des opérations sur les éléments de A des types :

$$V = AX \qquad \text{ou} \qquad V_i = (a_i , X)$$

Cependant, les matrices d'I.C. ont souvent des groupes de valeurs propres voisines et comportent des blocs où l'on n'a pas $|A_{ij}| < |A_{ii} - A_{jj}|$. Considérons par exemple la matrice (20 × 20) tridiagonale symétrique définie par :

$$A_{i,i \pm 1} = 1 \quad \text{et tous autres éléments nuls.}$$

Si on utilise le vecteur initial $X = X_1 + 1/3 (X_3 + X_5 + \cdots + X_{19})$, où X_i est le $i^{ème}$ vecteur propre, et applique les méthodes W ou MOR à la recherche du vecteur propre X_1, on constate /54/ une croissance lente du poids de X_1 et une variation du poids des X_i $(i \neq 1)$ représentée Fig. 16 et 17 au cours des itérations (chaque itération est l'ensemble des opérations nécessitées

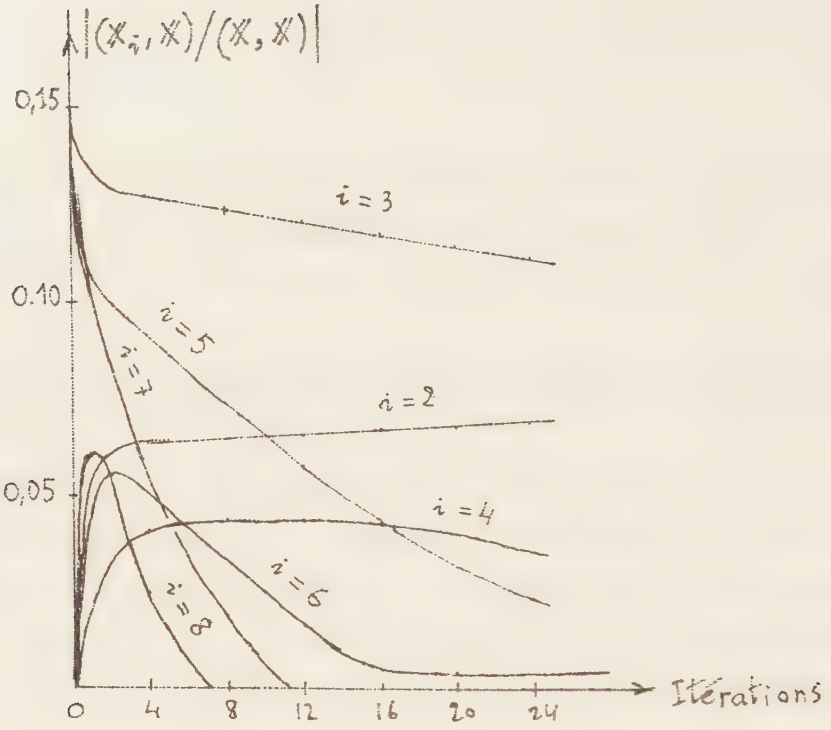


fig. 16. Composantes parasites en methode W

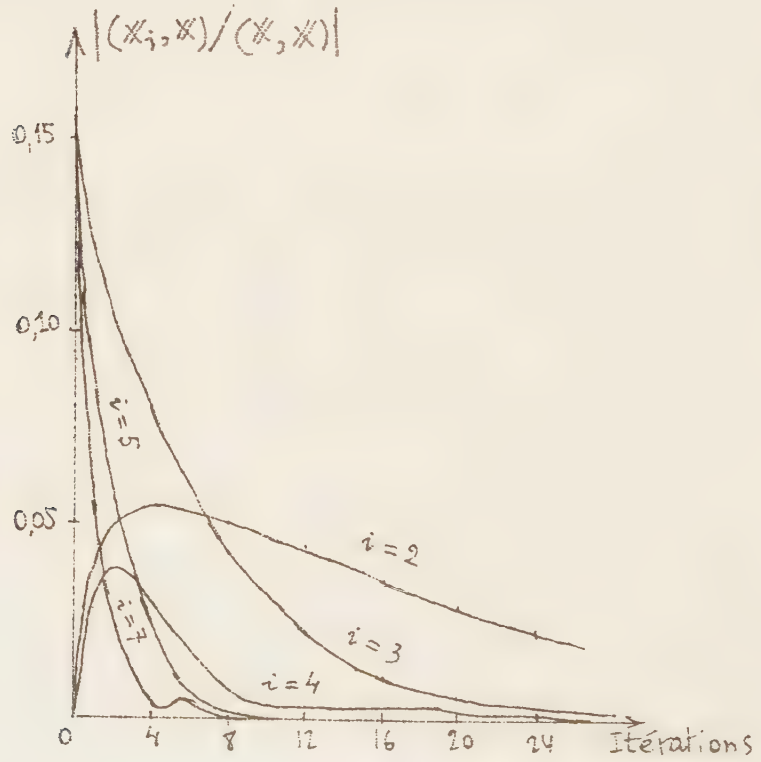


fig. 17. Composantes parasites en methode M.O.R.

par la minimisation successive de toutes les composantes de $\mathbb{X}$).

Une itération demande environ $M \leq N^2$ multiplications et la décroissance des composantes de $\mathbb{X}$ autres que $\mathbb{X}_1$ sera trop lente dans ce cas, car

$$KM > N^3$$

où K est le nombre d'itérations nécessaires pour éliminer les $\mathbb{X}_i$ $(i \neq 1)$ et N^3 est l'ordre de grandeur du nombre de multiplication nécessaire pour une diagonalisation de la matrice par les méthodes habituelles.

On voit clairement sur les Fig. 16 et 17 que W et MOR ont éliminé efficacement les composantes de $\mathbb{X}$ telles que λ_i soit éloigné de λ_1 mais pas les $\mathbb{X}_i$ tels que $\lambda_i \cong \lambda_1$.

Soit $\mathbb{X} = \mathbb{X}_1 + \sum_{i \neq 1} \varepsilon_i \mathbb{X}_i$ avec $\varepsilon_i \ll 1$

Alors $\lambda - \lambda_1 \# \sum_i \varepsilon_i^2 (\lambda_i - \lambda_1)$

et $W \# \sum_i \varepsilon_i^2 (\lambda_i - \lambda_1)^2$

Les vecteurs propres $\mathbb{X}_i$ pour lesquels $(\lambda_i - \lambda_1)$ est grand contribuent donc le plus à $\Delta\lambda$ et à W et c'est pourquoi ils sont éliminés le plus facilement par MOR ou W.

Comme d'autre part la matrice est éloignée d'une matrice de perturbation, ajouter $\alpha \mathbb{e}_i$ à $\mathbb{X}$ revient à lui ajouter une combinaison linéaire de tous les $\mathbb{X}_i$ et c'est pourquoi les composantes $\mathbb{X}_2$, $\mathbb{X}_4$ -- , initialement nulles dans l'exemple choisi, jouent un rôle important Fig. 16 et 17.

L'expérience des utilisateurs de la méthode MOR avec de véritables matrices d'I.C. a confirmé sa sensibilité excessive aux quasi dégénérescences.

6°) Amélioration de l'efficacité des méthodes MOR et W.

Une manière d'exprimer les résultats ci-dessus consiste à dire que W et MOR engendrent approximativement un sous-espace des vecteurs propres dont la valeur propre est voisine du quotient de Rayleigh de X . Il est donc naturel de tenter des opérations sur ce sous-espace qui en extraieraient les vecteurs propres cherchés.

Cependant, il ne s'agit que d'un sous espace approximatif et selon X et la matrice A , les vecteurs contribuant à W de manière importante seront plus ou moins faciles à éliminer. Nous avons essayé deux procédés susceptibles de lever les quasi dégénérescences :

1 - Méthode d'extrapolation multiple.

Soit $X^{(i)}$ et $X^{(i+1)}$ les vecteurs obtenus par 2 itérations successives. Puisque $X^{(i)}$ et $X^{(i+1)}$ appartiennent au même sous espace approximatif, il en est de même de $\Delta = X^{(i+1)} - X^{(i)}$
On peut se proposer de conserver les Δ correspondants à plusieurs itérations et de chercher la combinaison linéaire de ces Δ et du plus récent vecteur X qui ait W minimum.
Si le nombre de vecteurs indépendants ainsi combinés dépasse la dimension du sous espace approximatif, on aura ainsi les vecteurs propres cherchés.

Ce procédé demande peu de calculs supplémentaires mais ne s'est pas révélé très efficace dans nos essais parce que les Δ contiennent un poids trop élevé de vecteurs négligeables dans X , si bien que la dimension de l'espace (X , Δ_1, Δ_2--) se rapproche de N.

2 - Méthode du vecteur itéré.

Soient les vecteurs X , $X^{(1)} = AX - \left(X , \frac{AX}{(X,X)} \right) X$, ---,

$$\mathbb{X}^{(p+1)} \equiv \mathbb{A}\,\mathbb{X}^{(p)} - \left(\frac{\mathbb{X}^{(p)},\ \mathbb{A}\mathbb{X}^{(p)}}{\mathbb{X}^{(p)},\ \mathbb{X}^{(p)}}\right)\mathbb{X}^{(p)} - \left(\frac{\mathbb{X}^{(p)},\ \mathbb{X}^{(p)}}{\mathbb{X}^{(p-1)},\ \mathbb{X}^{(p-1)}}\right)\mathbb{X}^{(p-1)}, \text{ ----}$$

Ces vecteurs sont mutuellement orthogonaux /59/. On peut là encore chercher les combinaisons linéaires de variance minimum.

Ce procédé demande un nombre d'opérations équivalent à une itération par vecteur $\mathbb{X}^{(i)}$ engendré. On est de plus limité par la nécessité de garder en mémoire les (m+1) vecteurs à combiner et par les opérations d'optimisation de la combinaison linéaire (demandant environ m^3 multiplications). L'efficacité s'est montrée assez satisfaisante.

Nous avons écrit des programmes pour ordinateur greffant les procédés 1 et 2 sur les méthodes MOR et W. Ces programmes notés MOREL et WEL effectuent les opérations suivantes :

a) On soumet un vecteur initial à quelques itérations ($\mathcal{O}$ 10) de la procédure MOR ou W complétée d'une extrapolation multiple à chaque itération. Si la convergence est rapide, c'est la seule étape.

b) On utilise le vecteur résultant pour engendrer m vecteurs itérés et on choisit leur meilleure combinaison linéaire comme nouveau vecteur. Si la variance a décru plus vite par ces m itérations que par m itérations de W ou MOR, on retourne en b). Sinon on va en a).

On arrête les opérations lorsque W $\prec$ critère choisi (10^{-7} dans l'exemple ci-dessous). On a appliqué les procédés W et MOR seuls, et leur amélioration MOREL ou WEL à la matrice (50 × 50) du paragraphe VI 3° et on a recherché ses 5 premiers vecteurs propres à partir de vecteurs initiaux issus d'une matrice (10 × 10) construite suivant les mêmes lois. On voit que MOR et surtout W donnaient d'assez mauvais résultats. Par contre MOREL

et WEL permettent une convergence assez satisfaisante, compte tenu de l'éloignement de cette matrice d'une matrice semi diagonale.

La méthode WEL est bien adaptée au calcul des états les plus bas d'ions ou de molécules que l'on rencontre dans les études astrophysiques, car ces états correspondent à des valeurs

Tableau 3

	Valeur propre exacte	Vecteur initial		Nombre d'itérations ou χ à itération 100			
		Variance	Quotient de Rayleigh	MOR	W	MOREL	WEL
I	-0.922401	0.341	-0.8720	47	-0.904277	26	31
II	-0.499910	0.708	-0.4985	49	-0.499077	39	64
III	-0.354915	0.631	-0.2231	62	-0.250166	40	140
IV	$5.736\ 10^{-7}$	$7.05\ 10^{-4}$	$7.014\ 10^{-5}$	43	3.7810^{-5}	33	51
V	$3.805\ 10^{-4}$	0.130	$7.522\ 10^{-3}$	77	1.1810^{-2}	48	116

propres très excitées d'une matrice de perturbation. Dans le cas des plus bas états excités que l'on rencontre si l'on cherche les positions relatives des surfaces de potentiel fondamentale et première excitée, MOREL semble préférable.

CONCLUSION

La définition mathématique de la notion de surface de potentiel à partir de l'approximation de Born et Oppenheimer a pour conséquence que les mouvements d'un système d'électrons et de noyaux sont pratiquement prisonniers de cette surface.

Il existe cependant des possibilités de passage d'une surface à une autre, soit par transition radiative, soit dans des configurations nucléaires privilégiées où l'approximation de Born et Oppenheimer est plus ou moins en défaut.

Une approche de la réactivité chimique et photochimique dépend donc de la connaissance qualitative et si possible quantitative de la forme des surfaces et de la manière dont elle commande les mouvements possibles.

Il est difficile de tenir compte de tous les degrés de liberté possibles et c'est un des principaux obstacles à une prévision quantitative. Cependant si on se contente d'une approche qualitative, même des méthodes d'approximation très simplistes donnent souvent satisfaction parce qu'elles suffisent à renseigner sur les caractéristiques les plus importantes de la surface ou des surfaces en présence.

On peut chercher à préciser notre connaissance de la surface et celà nous a conduit à étudier les propriétés qualitatives et les méthodes pratiques d'interaction de configuration. Nous avons montré que l'on est ramené à un problème matriciel pour lequel nous avons proposé une méthode de résolution bien adaptée à certains cas et originale.

D'un point de vue méthodologique ce travail a la caractéristique peut être surprenante de traiter successivement d'équations d'ondes, de processus photophysiques de désexcitation de réactivité chimique, et de procédures mathématiques de résolution d'équations linéaires. Cette trop grande étendue des domaines recouverts aurait pu être évitée en se concentrant sur certains des aspects étudiés. Cependant elle reflète assez bien les problèmes qui se posent en réactivité photochimique théorique : aux difficultés conceptuelles s'ajoutent les difficultés techniques. C'est pourquoi la plupart des travaux dans ce domaine sont faits par des équipes de chercheurs qui associent des compétences diverses.

R E F E R E N C E S

/1/ R. Lefebvre, quelques processus intramoléculaires dépendant du temps, Primera Reunion de Quimica Quantica ; Madrid 1969.

/2/ G. Feler, Surfaces de potentiel et interaction de configuration, 1971, non publié.

/3/ K.R. Naqvi et W. Byers Brown, The non crossing rule in Molecular quantum chemistry, Int. J. Quant. Chem., 1972, 6, 271.

/4/ K.R. Naqvi, On the non crossing rule for potential energy surfaces of polyatomic molecules, Chem. Phys. Lett. 1972, 15, 634.

/5/ W.G. Dauben, Chem. Weekblad, 1964, 60, 381.

/6/ P.C. Haarhoff, The density of vibrationnal energy levels of polyatomic molecules, Mol. Phys. 1963, 7, 101.

/7/ N. Shimakura, Y. Fujimura, T. Nakajima, The calculation of the rates of intramolecular non radiative transitions in benzene, Bull. Chem. Soc. Japan 1972, 45, 695.

/8/ A.S. Kompaneyets, Theoretical Physics, Moscou, 1961.

/9/ C.S. Parmenter, et A.H. White, Fluorescence of benzene vapor at low pressures ; J. Chem. Phys. 1969, 50, 1631.

/10/ M. Bixon et J. Jortner, Intramolecular radiationless transitions, J. Chem. Phys. 1968, 48, 715.

/11/ R. Englman et J. Jortner, The energy gap law for radiationless transitions in large molecules, Mol. Phys. 1970, 18, 145.

/12/ G. Feler, Une théorie radiative des transitions non radiatives, C.R. Acad. Sc. 1970, B270, 791.

/13/ J.J. Sakurai, Advanced Quantum Mechanics, chap. 2, Addison Wesley Publ. Comp., New York 1967.

/14/ W. Siebrand, Recurrence and Irreversibility in radiationless Transitions, Chem. Phys. Lett., 1972, 14, 23.

/15/ A. Warshel et M. Karplus, Vibrationnal structure of electronic transitions in conjugated molecules, Chem. Phys. Lett., 1972, 17, 7.

/16/ A. Heller, Photochemical aspects of radiationless relaxations : hydrogen transfer and abstraction reactions, Mol. Photochem., 1969, 1, 257.

/17/ R. Atkinson et B.A. Thrush, Photochemical studies of unimolecular processus, I, II. Proc. Roy. Soc. 1970, A316, 123-151

/18/ R. Hoffmann, An extended Hückel theory I. Hydrocarbons, J. Chem. Phys. 1963, 39, 1397.

/19/ R.J. Bünker, Theoretical study of the rotationnal barriers of allene, ethylene, and related systems, J. Chem. Phys. 1968, 48, 1368.

/20/ R.D. Brown et K.R. Roby, Approximate molecular orbital theory for inorganic molecules, I, II. Theor. Chim. Acta. 1970, 16, 175-216.

/21/ P.O. Löwdin, On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave function J. Chem. Phys. 1950, 18, 365.

/22/ R. Daudel, R. Lefebvre, C. Moser, Quantum Chemistry, methods and applications, Interscience, New York 1959.

/23/ J.P. Malrieu, Electronic properties and photochemical monomolecular reactions in organic conjugated compounds Photochem. and photobiol. 1966, 5, 301.

/24/ R.O. Kan, Organic Photochemistry, Mc Graw Hill, New York 1966.

/25/ G. Feler, Indices de liaison et isomérie de valence, Theor. Chim. Acta., 1968, 10, 33.

/26/ J.P. Malrieu, Etude semi-empirique de la configuration moléculaire stable des molécules ionisées ou excitées, Theor. Chimica Acta, 1966, 4, 434.

/27/ L. Radom, W.J. Hehre, and J.A. Pople, Fourier component analysis of internal rotation potential functions in saturated molecules, J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 2371.

/28/ R.F.W. Bader, Vibrationally induced perturbations in molecular electron distributions, Can. J. Chem., 1962, 40, 1164.

/29/ P.C.H. Jordan et H.C. Longuet-Higgins, The lower electronic levels of the radicals CH, CH_2, CH_3, NH, NH_2, BH, BH_2 and BH_3, Mol. Phys. 1962, 5, 121.

/30/ J.E. Williams et al., Phys. org. chem. : quantitative conformational analysis ; calculation methods, Ann. Rev. Phys. Chem. 1968, 19, 531.

/31/ R.B. Woodward et R. Hoffmann, The conservation of orbital symmetry, Verlag Chem. Acad. Press., 1970

/32/ H.C. Longuet-Higgins et E.W. Abrahamson, The electronic mechanism of electrocyclic reactions, J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, 2045%

/33/ C. Trindle, Mapping analysis of concerted reactions, J. Am. Chem. Soc., 1970, 92, 3251.

/34/ G. Feler, Cyclisation du butadiène en modes corotatoire et disrotatoire, Theor. Chim. Acta., 1968, 12, 412.

/35/ R.G. Pearson, A symmetry rule for predicting molecular structure and reactivity, J. Am. Chem. Soc. 1969, 91, 1252.

/36/ C.A. Coulson et H.C. Longuet-Higgins, The electronic structure of conjugated systems I, Proc. Roy. Soc. A, 1947, 191, 39.

/37/ Interatomic distances (The chemical society, London) Tome I (1958), Supplement (1965).

/38/ F. Achard, étude théorique de la cyclisation du butadiène, thèse de 3ème cycle, Bordeaux I, 1971.

/39/ E. Clementi, Electronic structure in aromatic compounds, Chem. Rev., 1968, 341.

/40/ B. Huron, communication privée.

/41/ R.J. Bünker, J.L. Whitten, J.D. Petke, Ab initio SCF MO and CI calculations on the electronic spectrum of benzene., J. Chem. Phys. 1968, 49, 2261.

/42/ J.N. Murrell et K.L. Mc Ewen, Importance of doubly excited configurations in the interpretation of electronic spectra, J. Chem. Phys. 1956, 25, 1143.

/43/ V.A. Kuprievich, Y.A. Kruglyak et E.V. Mozdor, The configuration interaction method in the second quantification representation, Croat. Chim. Acta, 1971, 43, 1.

/44/ E.M. Evleth et G. Feler, CNDO-CI calculations of the 1-2 dioxetane to two formaldehydes conversion, Chem. Phys. Lett. 1973, 22, 499.

/45/ D.B. Cook, P.C. Hollis, et R. Mac Weeny, Approximate ab initio calculations on polyatomic molecules, Mol. Phys. 1967, 13, 553.

/46/ G. Feler, 1970, travaux non publiés.

/47/ J. Langlet et J.P. Malrieu, Theor. Chim. Acta., 1973, 30, 59 et références incluses.

/48/ R. Srinivasan, Photochemistry of conjugated dienes and trienes, Advances in photochemistry IV ; Noyes , Hammond and Pitts editors ; 1966, 4, 113.

/49/ E. Bodewig, Matrix calculus, North Holland Publ. Comp., Amsterdam 1959.

/50/ J.P. Malrieu et B. Huron, J. Chem. Phys. 1973, 58, 5745.

/51/ G. Feler, 1973, communication privée à J.P. Malrieu.

/52/ L.D. Landau et E.M. Lifshitz, Quantum mechanics, Pergamon Press , 1962.

/53/ I. Shavitt, C. Bender, A. Pipano et R.P. Hosteny, The iterative calculation of several of the lowest or highest eigenvalues and corresponding eigenvectors of very large symmetric matrices, J. Comput. Phys. 1973, 11, 90.

/54/ G. Feler, 1973, Calculation of eigenvectors of large matrices, accepté pour publication à J. Comput. Phys.

/55/ D.H. Weinstein, Proc. Nat. Acad. Sc., 1934, 20, 529.

/56/ E. Teller, Internal conversion in polyatomic molecules, Israel J. of Chem. 1969, 7, 227.

/57/ G. Feler, 1970, communication privée à L. Salem.

/58/ C.M.Reeves, Comm. of the A.C.M. 1966, 9, 276
Cooper et Mc Weeny J.C.P. 1966, 45, 226 et 3484.

/59/ M. Hestenes et W. Karush, A gradient method for calculation of caracteristic roots and vectors of a real symmetric matrix, J. Res. Nat. bur. of Stand. 1951, 47, 45.

Table I
Interactions de configuration singulet et triplet.

Détail des notations : voir /42/
Lorsque 2 signes sont indiqués, le supérieur est pour le singulet, l'inférieur pour le triplet

Intégrales : $\mathcal{J}_{ij}^{kl} = \int \varphi_i(1)\varphi_j(1)\frac{1}{r_{12}}\varphi_k(2)\varphi_l(2)\,d\tau_{12}$, $J_{ij} = \mathcal{J}_{ii}^{jj}$ et $K_{ij} = \mathcal{J}_{ij}^{ij}$

$\varepsilon_{ij} = \int \varphi_i(1) H(1) \varphi_j(1)\,d\tau_1$ avec $H(1) = H^c(1) + \sum_j (2J_j - K_j)$

Fonctions utilisées

1 F : état "fondamental" à couches complètes, noté $|k\bar{k}\,l\bar{l}|$, origine énergétique. k, k_1, l, l_1 sont occupées dans F ; m, m_1, n, n_1 sont vides dans F

2 Monoexcitation : $x_k^m = 1/\sqrt{2}\,(|l\bar{l}\,k\bar{m}| \pm |l\bar{l}\,m\bar{k}|)$

3 Diexcitations : $x_{kk}^{mm} = |l\bar{l}\,m\bar{m}|$ ‖ $x_{kk}^{mn} = 1/\sqrt{2}\,(|l\bar{l}\,n\bar{m}| \pm |l\bar{l}\,m\bar{n}|)$

$x_{kl}^{mm} = \frac{1}{\sqrt{2}}\,(|k\bar{m}\,m\bar{l}| \pm |m\bar{k}\,l\bar{m}|)$ ‖ $x_{kl}^{mn}(1) = \frac{1}{2}\left(\pm|k\bar{n}\,m\bar{l}| + |n\bar{k}\,l\bar{m}| \pm |m\bar{k}\,l\bar{n}| + |k\bar{m}\,n\bar{l}|\right)$

Singulet : $x_{kl}^{mn}(2) = \frac{1}{2\sqrt{3}}\left\{2\left(-|k\bar{m}\,l\bar{n}| + |n\bar{k}\,m\bar{l}|\right) + \left(|k\bar{n}\,m\bar{l}| + |n\bar{k}\,l\bar{m}| - |m\bar{k}\,l\bar{n}| - |k\bar{m}\,n\bar{l}|\right)\right\}$

Triplet : $x_{kl}^{mn}(2) = 1/\sqrt{2}\left(|k\bar{m}\,l\bar{n}| + |n\bar{k}\,m\bar{l}|\right)$ ‖ $x_{kl}^{mn}(3) = \frac{1}{2}\left(|n\bar{k}\,l\bar{m}| + |m\bar{k}\,l\bar{n}| - |k\bar{m}\,n\bar{l}| - |k\bar{n}\,m\bar{l}|\right)$

4 Triexcitation : $x_{k^2l}^{m^2n} = 1/\sqrt{2}\left(|m\bar{m}\,l\bar{n}| \pm |m\bar{m}\,n\bar{l}|\right)$

Interactions de l'état origine avec les singulets :

$(F|F) = 0$ par convention

$(F|x_k^m) = \sqrt{2}\,\varepsilon_{km}$ ‖ $(F|x_{kk}^{mm}) = K_{km}$ ‖ $(F|x_{kk}^{mn}) = \sqrt{2}\,\mathcal{J}_{km}^{kn}$ ‖ $(F|x_{kl}^{mm}) = \sqrt{2}\,\mathcal{J}_{km}^{ln}$

$(F|x_{kl}^{mn}(1)) = \mathcal{J}_{km}^{ln} + \mathcal{J}_{kn}^{lm}$ ‖ $(F|x_{kl}^{mn}(2)) = \sqrt{3}\,(\mathcal{J}_{kn}^{lm} - \mathcal{J}_{km}^{ln})$ ‖ $(F|x_{k^2l}^{m^2n}) = 0$

Interactions des monoexcitations.

$(x_k^m|x_l^n) = \delta_{kl}\varepsilon_{mn} - \delta_{mn}\varepsilon_{kl} - \mathcal{J}_{kl}^{mn} + \mathcal{J}_{km}^{ln} \pm \mathcal{J}_{km}^{ln}$ ‖ $(x_k^m|x_{ll}^{nn}) = \sqrt{2}\left(\delta_{kl}\delta_{mn}\varepsilon_{km} + \delta_{kl}\mathcal{J}_{kn}^{mn} - \delta_{mn}\mathcal{J}_{kl}^{lm}\right)$

$(x_k^m|x_{ll}^{m_1n}) = \delta_{kl}\delta_{mm_1}\varepsilon_{kn} + \delta_{kl}\left(\mathcal{J}_{kn}^{mm_1} \pm \mathcal{J}_{km_1}^{mn}\right) - \delta_{mm_1}\mathcal{J}_{kl}^{ln}$

$(x_k^m|x_{kk_1}^{nn}) = \delta_{kk_1}\delta_{mn}\varepsilon_{lm} - \delta_{mn}\left(\mathcal{J}_{kk_1}^{lm} \pm \mathcal{J}_{kl}^{k_1m}\right) + \delta_{kk_1}\mathcal{J}_{ln}^{mn}$

$(x_k^m|x_{k_1l}^{m_1n}(1)) = 1/\sqrt{2}\left\{\delta_{kk_1}\delta_{mm_1}\varepsilon_{nl} - \delta_{mm_1}\left(\mathcal{J}_{kk_1}^{ln} + \mathcal{J}_{kl}^{k_1n}\right) + \delta_{kk_1}\left(\mathcal{J}_{ln}^{mm_1} \pm \mathcal{J}_{lm_1}^{mn}\right)\right\}$

Singulet : $(x_k^m|x_{k_1l}^{m_1n}(2)) = \frac{3}{\sqrt{6}}\left\{-\delta_{kk_1}\delta_{mm_1}\varepsilon_{nl} + \delta_{kk_1}\left(-\mathcal{J}_{ln}^{mm_1} + \mathcal{J}_{lm_1}^{mn}\right) + \delta_{mm_1}\left(\mathcal{J}_{kk_1}^{ln} - \mathcal{J}_{kl}^{k_1n}\right)\right\}$

Les formules ci dessus sont dans /42/. Elles utilisent le symbole δ_{ij} ($\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$ et $\delta_{ii} = 1$). Dans les formules ci dessous, si on n'utilise pas le symbole δ, on donne les éléments de matrice dans les cas non nuls. Les cas non indiqués sont nuls ou se déduisent des cas non indiqués par permutation entre k et l ou m et n ; les changements de signe convenables sont indiqués en fin de table.

Triplet :

$(x_k^m|x_{k_1l}^{m_1n}(2)) = -\delta_{mm_1}\left(\mathcal{J}_{kk_1}^{ln} - \mathcal{J}_{kl}^{k_1n}\right) + \delta_{kk_1}\left(\mathcal{J}_{ln}^{mm_1} - \mathcal{J}_{lm_1}^{mn}\right) + \delta_{kk_1}\delta_{mm_1}\varepsilon_{nl}$

$(x_k^m|x_{k_1l}^{m_1n}(3)) = 1/\sqrt{2}\left\{\delta_{mm_1}\left(\mathcal{J}_{kk_1}^{ln} - \mathcal{J}_{kl}^{k_1n}\right) - \delta_{kk_1}\left(\mathcal{J}_{ln}^{mm_1} + \mathcal{J}_{lm_1}^{mn}\right) - \delta_{kk_1}\delta_{mm_1}\varepsilon_{nl}\right\}$

$$(x_k^m|x_{k^2\ell}^{m^2n}) = \mathcal{S}_{km}^{\ell n} \pm (\mathcal{S}_{km}^{\ell n} - \mathcal{S}_{kn}^{\ell m}) \quad \vdots \quad (x_k^m|x_{k^2\ell}^{n^2m}) = -\mathcal{S}_{kn}^{\ell n} \quad \vdots \quad (x_k^m|x_{\ell^2k}^{m^2n}) = -\mathcal{S}_{\ell m}^{\ell n} \quad \vdots \quad (x_k^m|x_{\ell^2k}^{n^2m}) = K_{\ell n}$$

Interaction des dieexcitations singulet $k^2 \to m^2$

$$(x_{kk}^{mm}|x_{\ell\ell}^{nn}) = \delta_{k\ell}\delta_{mn}(2\varepsilon_{mm} - 2\varepsilon_{kk} - 2J_{km} + K_{km}) + \delta_{k\ell}K_{mn} + \delta_{mn}K_{k\ell}$$

$$(x_{kk}^{mm}|x_{kk}^{m_1n}) = \sqrt{2}\left\{(\varepsilon_{mn} - 2\mathcal{S}_{kk}^{mn} + \mathcal{S}_{km}^{kn})\delta_{mm_1} + \mathcal{S}_{mm_1}^{mn}\right\} \quad \vdots \quad (x_{kk}^{mm}|x_{k_1\ell}^{mm}) = \sqrt{2}\,\mathcal{S}_{kk_1}^{k\ell}$$

$$(x_{kk}^{mm}|x_{k\ell}^{mm}) = -\sqrt{2}(\varepsilon_{k\ell} + 2\mathcal{S}_{k\ell}^{mm} - \mathcal{S}_{kk}^{k\ell} - \mathcal{S}_{km}^{\ell m}) \quad \vdots \quad (x_{kk}^{mm}|x_{k\ell}^{mn}(1)) = -2\mathcal{S}_{k\ell}^{mn} + \mathcal{S}_{km}^{\ell n}$$

$$(x_{kk}^{mm}|x_{k\ell}^{mn}(2)) = -\sqrt{3}\,\mathcal{S}_{km}^{\ell n} \quad \vdots \quad (x_{kk}^{mm}|x_{k^2\ell}^{m^2n}) = \sqrt{2}(\varepsilon_{\ell n} - 2\mathcal{S}_{kk}^{\ell n} + 2\mathcal{S}_{mm}^{\ell n} + \mathcal{S}_{k\ell}^{kn} - \mathcal{S}_{m\ell}^{mn})$$

$$(x_{kk}^{mm}|x_{k^2\ell}^{n^2m}) = -\sqrt{2}\,\mathcal{S}_{\ell n}^{mn} \quad \vdots \quad (x_{kk}^{mm}|x_{\ell^2k}^{m^2n}) = \sqrt{2}\,\mathcal{S}_{k\ell}^{\ell n}$$

Interactions des dieexcitations $k^2 \to mn$

$$(x_{kk}^{mn}|x_{kk}^{mn}) = \varepsilon_{mm} + \varepsilon_{nn} - 2\varepsilon_{kk} - 2J_{km} - 2J_{kn} + J_{mn} + J_{kk} + K_{kn} + K_{km} \pm K_{mn}$$

$$(x_{kk}^{mn}|x_{kk}^{mn_1}) = \varepsilon_{nn_1} - 2\mathcal{S}_{kk}^{nn_1} + \mathcal{S}_{km}^{kn_1} + \mathcal{S}_{mm}^{nn_1} \pm \mathcal{S}_{mn}^{mn_1} \quad \vdots \quad (x_{kk}^{mn}|x_{\ell\ell}^{mn}) = K_{k\ell}$$

$$(x_{kk}^{mn}|x_{kk}^{m_1n_1}) = \mathcal{S}_{mm_1}^{nn_1} \pm \mathcal{S}_{mn_1}^{nm_1} \quad \vdots \quad (x_{kk}^{mn}|x_{k\ell}^{mm}) = \mathcal{S}_{kn}^{\ell m} - (1\pm1)\mathcal{S}_{k\ell}^{mn}$$

$$(x_{kk}^{mn}|x_{k\ell}^{mn}(1)) = \frac{1}{\sqrt{2}}(-2\varepsilon_{k\ell} + 2\mathcal{S}_{kk}^{k\ell} - 2\mathcal{S}_{k\ell}^{mm} - 2\mathcal{S}_{k\ell}^{nn} + \mathcal{S}_{km}^{\ell m} + \mathcal{S}_{kn}^{\ell n})$$

$$(x_{kk}^{mn}|x_{k\ell}^{mn_1}(1)) = 1/\sqrt{2}\,(\mathcal{S}_{kn}^{\ell n_1} - 2\mathcal{S}_{k\ell}^{nn_1}) \quad \vdots \quad (x_{kk}^{mn}|x_{k_1\ell}^{mn}(1)) = \sqrt{2}\,\mathcal{S}_{kk_1}^{k\ell}$$

Singulet: $(x_{kk}^{mn}|x_{k\ell}^{mn}(2)) = 3/\sqrt{6}\,(\mathcal{S}_{km}^{\ell m} - \mathcal{S}_{kn}^{\ell n}) \quad \vdots \quad (x_{kk}^{mn}|x_{k\ell}^{mn_1}(2)) = -3/\sqrt{6}\,\mathcal{S}_{kn}^{\ell n_1}$

Triplet $\begin{cases} (x_{kk}^{mn}|x_{k\ell}^{mn}(2)) = \mathcal{S}_{km}^{\ell m} + \mathcal{S}_{kn}^{\ell n} \quad \vdots \quad (x_{kk}^{mn}|x_{k\ell}^{mn_1}(2)) = \mathcal{S}_{kn}^{\ell n_1} \\ (x_{kk}^{mn}|x_{k\ell}^{mn}(3)) = 1/\sqrt{2}\,(\mathcal{S}_{km}^{\ell m} - \mathcal{S}_{kn}^{\ell n}) \quad \vdots \quad (x_{kk}^{mn}|x_{k\ell}^{mn_1}(3)) = 1/\sqrt{2}\,\mathcal{S}_{kn}^{\ell n_1} \end{cases}$

$\Big\}\ (x_{kk}^{mn}|x_{k_1\ell}^{mn}(i)) = 0$ si $i = 2$ ou 3

$$(x_{kk}^{mn}|x_{k^2\ell}^{m^2n}) = \mp\left\{\varepsilon_{\ell m} - 2\mathcal{S}_{kk}^{\ell m} + \mathcal{S}_{k\ell}^{km} + \mathcal{S}_{mm}^{\ell m} + \mathcal{S}_{nn}^{\ell m} - \mathcal{S}_{\ell n}^{mn}\right\} + \mathcal{S}_{mn}^{\ell n}$$

$$(x_{kk}^{mn}|x_{k^2\ell}^{m_1^2n}) = \mp\,\mathcal{S}_{mm_1}^{\ell m_1} \quad \vdots \quad (x_{kk}^{mn}|x_{\ell^2k}^{m^2n}) = \mp\,\mathcal{S}_{\ell m}^{k\ell} \quad \vdots \quad (x_{kk}^{mn}|x_{k^2\ell}^{m^2n_1}) = \mp\,\mathcal{S}_{m\ell}^{nn_1} + (1\pm1)\mathcal{S}_{mn}^{\ell n_1}$$

Interaction des dieexcitations $k\ell \to m^2$

$$(x_{k\ell}^{mm}|x_{k\ell}^{mm}) = 2\varepsilon_{mm} - \varepsilon_{kk} - \varepsilon_{\ell\ell} - 2J_{km} - 2J_{\ell m} + J_{mm} + K_{km} + K_{\ell m} + J_{k\ell} \pm K_{k\ell}$$

$$(x_{k\ell}^{mm}|x_{k\ell_1}^{mm}) = -\varepsilon_{\ell\ell_1} + \mathcal{S}_{kk}^{\ell\ell_1} - 2\mathcal{S}_{mm}^{\ell\ell_1} + \mathcal{S}_{m\ell}^{m\ell_1} \pm \mathcal{S}_{k\ell}^{k\ell_1} \quad \vdots \quad (x_{k\ell}^{mm}|x_{k\ell}^{nn}) = K_{mn}$$

$$(x_{k\ell}^{mm}|x_{k_1\ell_1}^{mm}) = \mathcal{S}_{kk_1}^{\ell\ell_1} \pm \mathcal{S}_{k\ell_1}^{k_1\ell} \quad \vdots \quad (x_{k\ell}^{mm}|x_{k\ell}^{mn}(1)) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{(1\pm1)(\varepsilon_{mn} - \mathcal{S}_{\ell\ell}^{mn} + \mathcal{S}_{mm}^{mn} - \mathcal{S}_{kk}^{mn}) + \mathcal{S}_{\ell m}^{\ell n} \pm \mathcal{S}_{km}^{kn}\right\}$$

$$(x_{k\ell}^{mm}|x_{k\ell}^{m_1n}(1)) = (1\pm1)/\sqrt{2}\,\mathcal{S}_{mm_1}^{\ell n} \quad \vdots \quad (x_{k\ell}^{mm}|x_{k_1\ell}^{mn}(1)) = \pm 1/\sqrt{2}\,(\mathcal{S}_{km}^{k_1n} - (1\pm1)\mathcal{S}_{kk_1}^{\ell n})$$

Singulet: $(x_{k\ell}^{mm}|x_{k\ell}^{mn}(2)) = -3/\sqrt{6}\,(\mathcal{S}_{\ell m}^{\ell n} - \mathcal{S}_{km}^{kn}) \quad \vdots \quad (x_{k\ell}^{mm}|x_{k\ell}^{mn}(2)) = 3/\sqrt{6}\,\mathcal{S}_{km}^{k_1n}$

Triplet $\begin{cases} (x_{k\ell}^{mm}|x_{k\ell}^{mn}(2)) = \mathcal{S}_{km}^{kn} + \mathcal{S}_{\ell m}^{\ell n} \quad \vdots \quad (x_{k\ell}^{mm}|x_{k_1\ell}^{mn}(2)) = \mathcal{S}_{km}^{k_1n} \\ (x_{k\ell}^{mm}|x_{k\ell}^{mn}(3)) = \sqrt{2}\left\{-\varepsilon_{mn} - \mathcal{S}_{mm}^{mn} + \mathcal{S}_{kk}^{mn} + \mathcal{S}_{\ell\ell}^{mn} - \frac{1}{2}(\mathcal{S}_{km}^{kn} + \mathcal{S}_{\ell m}^{\ell n})\right\} \end{cases}$

$\Big\}\ (x_{k\ell}^{mm}|x_{k\ell}^{mn}) = 0$

$$(x_{k\ell}^{mm}|x_{k_1\ell}^{mn}(3)) = \frac{1}{\sqrt{2}}(2\mathcal{S}_{kk_1}^{mn} - J_{km}\delta_{k_1n})$$

$$(x_{k\ell}^{mm}|x_{k\ell}^{m_1n}(3)) = -\sqrt{2}\,\mathcal{S}_{mm_1}^{\ell n}$$

$$(x_{k\ell}^{mm}|x_{k^2\ell}^{m^2n}) = \mp(\varepsilon_{kn} - \mathcal{S}_{kk}^{kn} - \mathcal{S}_{\ell\ell}^{kn} + \mathcal{S}_{\ell n}^{k\ell} + 2\mathcal{S}_{mm}^{kn} - \mathcal{S}_{km}^{mn}) - \mathcal{S}_{k\ell}^{\ell n}$$

$$(x^{mn}_{hl}|x^{m^2n}_{h^2l}) = \pm\,\delta_{hh_1} \;\|\; (x^{mn}_{hl}|x^{m^2n}_{h^2l_1}) = \pm\,\delta_{ll_1} - (1\pm1)\,\delta_{hl} \;\|\; (x^{mn}_{hl}|x^{n^2m}_{h^2l}) = \pm\,\delta_{hn}$$

Interactions des di excitations $hl \to mn$ (1)

$$(x^{mn}_{hl}(1)|x^{mn}_{hl}(1)) = \varepsilon_{mm}+\varepsilon_{nn}-\varepsilon_{hh}-\varepsilon_{ll}-J_{hn}-J_{ln}-J_{hm}-J_{lm}+J_{hl}+J_{mn}+K_{hl}+\tfrac12(K_{hn}+K_{ln}+K_{hm}+K_{lm})\pm K_{mn}$$

$$(x^{mn}_{hl}(1)|x^{mn_1}_{hl}(1)) = \varepsilon_{nn_1}-\delta^{nn_1}_{hh}-\delta^{nn_1}_{ll}+\delta^{nn_1}_{mm}+\tfrac12(\delta^{hn_1}_{hn}+\delta^{ln_1}_{ln}) \pm \delta^{mn_1}_{mn} \;\|\; (x^{mn}_{hl}(1)|x^{m_1n_1}_{hl}(1)) = \delta^{nn_1}_{mm_1} \pm \delta^{nm_1}_{mn_1}$$

$$(x^{mn}_{hl}(1)|x^{m_1n}_{h_1l}(1)) = -\delta^{mm_1}_{hh_1}+\tfrac12\delta^{h_1m_1}_{hm} \;\|\; (x^{mn}_{hl}(1)|x^{mn}_{h_1l}(1)) = -\varepsilon_{hh_1}+\delta^{ll}_{hh_1}-\delta^{mm}_{hh_1}-\delta^{nn}_{hh_1}+\delta^{h_1l}_{hl}+\tfrac12(\delta^{h_1n}_{hn}+\delta^{h_1m}_{hm})$$

$$(x^{mn}_{hl}(1)|x^{mn}_{h_1l_1}(1)) = \delta^{ll_1}_{hh_1}+\delta^{h_1l}_{hl_1}$$

Singulet
$$\begin{cases}(x^{mn}_{hl}(1)|x^{mn}_{hl}(2)) = \sqrt3/2\,(K_{lm}-K_{hm}+K_{hn}-K_{ln}) \;\|\; (x^{mn}_{hl}(1)|x^{mn_1}_{hl}(2)) = \sqrt3/2\,(\delta^{hn_1}_{hn}-\delta^{ln_1}_{ln})\delta_{mm_1}\\ (x^{mn}_{hl}(1)|x^{m_1n}_{h_1l}(2)) = -\sqrt3/2\,\delta^{h_1m_1}_{hm} \;\|\; (x^{mn}_{hl}(1)|x^{mn}_{h_1l_1}(2)) = \sqrt3/2\,(\delta^{h_1n}_{hn}-\delta^{h_1m}_{hm})\delta_{ll_1}\end{cases}$$

Triplet :
$$\begin{cases}(x^{mn}_{hl}(1)|x^{mn}_{hl}(2)) = 1/\sqrt2\,(K_{lm}-K_{hm}-K_{hn}+K_{ln}) \;\|\; (x^{mn}_{hl}(1)|x^{m_1n_1}_{hl}(2)) = 1/\sqrt2\,(\delta^{ln_1}_{ln}-\delta^{hn_1}_{hn})\delta_{mm_1}\\ (x^{mn}_{hl}(1)|x^{m_1n}_{h_1l}(2)) = -1/\sqrt2\,\delta^{h_1m_1}_{hm} \;\|\; (x^{mn}_{hl}(1)|x^{mn}_{h_1l_1}(2)) = -1/\sqrt2\,(\delta^{h_1n}_{hn}+\delta^{h_1m}_{hm})\delta_{ll_1} \;\|\; (x^{mn}_{hl}(1)|x^{mn}_{hl}(3)) = \tfrac12(K_{hn}+K_{ml}-K_{nl}-K_{hm})\\ (x^{mn}_{hl}(1)|x^{m_1n}_{hl}(3)) = \tfrac12(\delta^{hn_1}_{hn}-\delta^{ln_1}_{ln})\delta_{mm_1} \;\|\; (x^{mn}_{hl}(1)|x^{m_1n}_{h_1l}(3)) = -\tfrac12\delta^{h_1m_1}_{hm} \;\|\; (x^{mn}_{hl}(1)|x^{mn}_{h_1l_1}(3)) = \left\{\tfrac12(\delta^{h_1n}_{hn}-\delta^{h_1m}_{hm})-\delta^{h_1l}_{hl}\right\}\delta_{ll_1}\end{cases}$$

On pose $A = \varepsilon_{hm}-\delta^{hm}_{hh}-\delta^{hm}_{ll}+\delta^{hm}_{mm}+\delta^{hm}_{nn}$

$$(x^{mn}_{hl}(1)|x^{m^2n}_{h^2l}) = \pm1/\sqrt2\,(A+2\delta^{ml}_{hl}-\delta^{mn}_{hn}\mp\delta^{mn}_{hn}) \;\|\; (x^{mn}_{hl}(1)|x^{m^2n}_{h_1^2l}) = \mp1/\sqrt2\,\delta^{h_1m}_{hh_1}$$

$$(x^{mn}_{hl}(1)|x^{m^2n}_{h^2l}) = \pm1/\sqrt2\,\delta^{mm_1}_{hm_1} \;\|\; (x^{mn}_{hl}(1)|x^{m^2n_1}_{h^2l}) = \pm1/\sqrt2\,(\delta^{nn_1}_{hn}-\delta^{mn}_{hn_1}\mp\delta^{mn}_{hn_1}) \;\|\; (x^{mn}_{hl}(1)|x^{m^2n}_{h^2l_1}) = \pm1/\sqrt2\,(2\delta^{l_1m}_{hl}-\delta^{ll_1}_{hm})$$

Interactions des di excitations $hl \to mn$ (2) Singulet

$$(x^{mn}_{hl}(2)|x^{mn}_{hl}(2)) = \varepsilon_{mm}+\varepsilon_{nn}-\varepsilon_{hh}-\varepsilon_{ll}-J_{hn}-J_{hm}-J_{ln}-J_{lm}-K_{mn}-K_{hl}+J_{hl}+J_{mn}+\tfrac32(K_{hn}+K_{ln}+K_{hm}+K_{lm})$$

$$(x^{mn}_{hl}(2)|x^{mn_1}_{hl}(2)) = \varepsilon_{nn_1}-\delta^{nn_1}_{hh}-\delta^{nn_1}_{ll}+\delta^{nn_1}_{mm}-\delta^{nn_1}_{mn}+\tfrac32(\delta^{hn_1}_{hn}+\delta^{ln_1}_{ln}) \;\|\; (x^{mn}_{hl}(2)|x^{m_1n_1}_{hl}(2)) = \delta^{nn_1}_{mm_1}-\delta^{nm_1}_{mn_1}$$

$$(x^{mn}_{hl}(2)|x^{m_1n}_{h_1l}(2)) = -\delta^{mm_1}_{hh_1}+\tfrac32\delta^{h_1m_1}_{hm} \;\|\; (x^{mn}_{hl}(2)|x^{mn}_{h_1l}(2)) = -\varepsilon_{hh_1}+\delta^{ll}_{hh_1}-\delta^{mm}_{hh_1}-\delta^{nn}_{hh_1}-\delta^{h_1l}_{hl}+\tfrac32(\delta^{h_1n}_{hn}+\delta^{h_1m}_{hm})$$

$$(x^{mn}_{hl}(2)|x^{mn}_{h_1l_1}(2)) = \delta^{ll_1}_{hh_1}-\delta^{h_1l}_{hl_1} \;\|\; (x^{mn}_{hl}(2)|x^{m^2n}_{h^2l}) = -3/\sqrt6\,A \;\|\; (x^{mn}_{hl}(2)|x^{m^2n}_{h_1^2l}) = 3/\sqrt6\,\delta^{h_1m}_{hh_1}$$

$$(x^{mn}_{hl}(2)|x^{m_1^2n}_{h^2l}) = -3/\sqrt6\,\delta^{mm_1}_{hm_1} \;\|\; (x^{mn}_{hl}(2)|x^{m^2n_1}_{h^2l}) = -3/\sqrt6\,\delta^{nn_1}_{hm} \;\|\; (x^{mn}_{hl}(2)|x^{m^2n}_{h^2l_1}) = 3/\sqrt6\,\delta^{ll_1}_{hm}$$

Interactions des di excitations $hl \to mn$ (2) Triplet

$$(x^{mn}_{hl}(2)|x^{mn}_{hl}(2)) = \varepsilon_{mm}+\varepsilon_{nn}-\varepsilon_{hh}-\varepsilon_{ll}-J_{hm}-J_{hn}-J_{ln}-J_{lm}-K_{hl}+J_{hl}+J_{mn}-K_{mn}+K_{hm}+K_{hn}+K_{lm}+K_{ln}$$

$$(x^{mn}_{hl}(2)|x^{mn_1}_{hl}(2)) = \varepsilon_{nn_1}-\delta^{nn_1}_{hh}-\delta^{nn_1}_{ll}+\delta^{nn_1}_{mm}+\delta^{ln_1}_{ln}+\delta^{hn_1}_{hn}-\delta^{mn_1}_{mn} \;\|\; (x^{mn}_{hl}(2)|x^{m_1n_1}_{hl}(2)) = \delta^{nn_1}_{mm_1}-\delta^{nm_1}_{mn_1}$$

$$(x^{mn}_{hl}(2)|x^{m_1n}_{h_1l}(2)) = \delta^{h_1m_1}_{hm}-\delta^{mm_1}_{hh_1} \;\|\; (x^{mn}_{hl}(2)|x^{mn}_{h_1l}(2)) = -\varepsilon_{hh_1}-\delta^{mm}_{hh_1}-\delta^{nn}_{hh_1}+\delta^{ll}_{hh_1}-\delta^{h_1l}_{hl}+\delta^{h_1m}_{hm}+\delta^{h_1n}_{hn}$$

$$(x^{mn}_{hl}(2)|x^{mn}_{h_1l_1}(2)) = \delta^{ll_1}_{hh_1}-\delta^{h_1l}_{hl_1} \;\|\; (x^{mn}_{hl}(2)|x^{mn}_{hl}(3)) = 1/\sqrt2\,(K_{hm}+K_{lm}-K_{hn}-K_{ln})$$

$$(x^{mn}_{hl}(2)|x^{mn_1}_{hl}(3)) = -1/\sqrt2\,(\delta^{hn_1}_{hn}+\delta^{ln_1}_{ln}) \;\|\; (x^{mn}_{hl}(2)|x^{m_1n_1}_{hl}(3)) = 0 \;\|\; (x^{mn}_{hl}(2)|x^{m_1n}_{h_1l}(3)) = 1/\sqrt2\,\delta^{h_1m_1}_{hm}$$

$$(x^{mn}_{hl}(2)|x^{mn}_{h_1l}(3)) = 1/\sqrt2\,(\delta^{h_1m}_{hm}-\delta^{h_1n}_{hn}) \;\|\; (x^{mn}_{hl}(2)|x^{mn}_{h_1l_1}(3) = 0 \;\|\; (x^{mn}_{hl}(2)|x^{m^2n}_{h^2l}) = A$$

$$(x_{k\ell}^{mn}(2)|x_{k_1^2\ell}^{m^2n}) = -\delta_{kk_1}^{k_1m} \quad \lVert \quad (x_{k\ell}^{mn}(2)|x_{k^2\ell}^{m_1^2n}) = \delta_{km_1}^{mm_1} \quad \lVert \quad (x_{k\ell}^{mn}(2)|x_{k^2\ell}^{m^2n_1}) = \delta_{km}^{nn_1} \quad \lVert \quad (x_{k\ell}^{mn}(2)|x_{k^2\ell_1}^{m^2n}) = -\delta_{km}^{\ell\ell_1}$$

Interactions des di excitations $k\ell \to mn$ (3) Triplet

$$(x_{k\ell}^{mn}(3)|x_{k\ell}^{mn}(3)) = \varepsilon_{mm} + \varepsilon_{nn} - \varepsilon_{kk} - \varepsilon_{\ell\ell} - J_{km} - J_{kn} - J_{\ell m} - J_{\ell n} + J_{k\ell} - K_{k\ell} + J_{mn} + K_{mn} + \tfrac{1}{2}(K_{km} + K_{kn} + K_{\ell m} + K_{\ell n})$$

$$(x_{k\ell}^{mn}(3)|x_{k\ell}^{m_1n_1}(3)) = \varepsilon_{mn_1} - \delta_{kk}^{nn_1} - \delta_{\ell\ell}^{nn_1} + \delta_{mm}^{nn_1} + \tfrac{1}{2}(\delta_{kn}^{kn_1} + \delta_{\ell n}^{\ell n_1}) + \delta_{mn}^{mn_1} \quad \lVert \quad (x_{k\ell}^{mn}(3)|x_{k\ell}^{m_1n_1}(3)) = \delta_{mm_1}^{nn_1} + \delta_{mn_1}^{nm_1}$$

$$(x_{k\ell}^{mn}(3)|x_{k_1\ell}^{m_1n}(3)) = -\delta_{kk_1}^{mm_1} + \tfrac{1}{2}\delta_{km}^{k_1m_1} \quad \lVert \quad (x_{k\ell}^{mn}(3)|x_{k_1\ell}^{mn}(3)) = -\varepsilon_{kk_1} - \delta_{kk_1}^{mm} - \delta_{kk_1}^{nn} + \delta_{kk_1}^{\ell\ell} - \delta_{k\ell}^{k_1\ell} + \tfrac{1}{2}(\delta_{kn}^{k_1n} + \delta_{km}^{k_1m})$$

$$(x_{k\ell}^{mn}(3)|x_{k_1\ell_1}^{mn}(3)) = \delta_{kk_1}^{\ell\ell_1} - \delta_{k\ell_1}^{k_1\ell} \quad \lVert \quad (x_{k\ell}^{mn}(3)|x_{k^2\ell}^{m^2n}) = \tfrac{1}{\sqrt{2}}(A - 2\delta_{kn}^{mn}) \quad \lVert \quad (x_{k\ell}^{mn}(3)|x_{k_1^2\ell}^{m^2n}) = -\tfrac{1}{\sqrt{2}}\delta_{kk_1}^{k_1m} \quad \lVert \quad (x_{k\ell}^{mn}(3)|x_{k^2\ell}^{m_1^2n}) = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\delta_{km_1}^{mm_1}$$

$$(x_{k\ell}^{mn}(3)|x_{k^2\ell}^{m^2n_1}) = \tfrac{1}{\sqrt{2}}(\delta_{km}^{nn_1} - 2\delta_{kn_1}^{mn}) \quad \lVert \quad (x_{k\ell}^{mn}(3)|x_{k^2\ell_1}^{m^2n}) = -\tfrac{1}{\sqrt{2}}\delta_{km}^{\ell\ell_1}$$

Interactions des tri excitations $k^2\ell \to m^2n$

$$(x_{k^2\ell}^{m^2n}|x_{k^2\ell}^{m^2n}) = 2\varepsilon_{mm} + \varepsilon_{nn} - 2\varepsilon_{kk} - \varepsilon_{\ell\ell} - 4J_{km} + 2K_{km} + 2J_{mn} - K_{mn} + 2J_{k\ell} - K_{k\ell} - 2J_{kn} + K_{kn} - 2J_{m\ell} + K_{m\ell}$$
$$+ J_{kk} + J_{mm} - J_{\ell n} + (1 \pm 1)K_{\ell n}$$

$$(x_{k^2\ell}^{m^2n}|x_{k^2\ell}^{m_1^2n}) = K_{mm_1} \quad \lVert \quad (x_{k^2\ell}^{m^2n}|x_{k^2\ell}^{m^2n_1}) = \varepsilon_{nn_1} - 2\delta_{kk}^{nn_1} - \delta_{\ell\ell}^{nn_1} + 2\delta_{mm}^{nn_1} + \delta_{kn}^{kn_1} - \delta_{mn}^{mn_1} + (1 \pm 1)\delta_{\ell n}^{\ell n_1}$$

$$(x_{k^2\ell}^{m^2n}|x_{k_1^2\ell}^{m^2n}) = K_{kk_1} \quad \lVert \quad (x_{k^2\ell}^{m^2n}|x_{k^2\ell_1}^{m^2n}) = -\varepsilon_{\ell\ell_1} + 2\delta_{kk}^{\ell\ell_1} - 2\delta_{mm}^{\ell\ell_1} - \delta_{nn}^{\ell\ell_1} - \delta_{k\ell}^{k\ell_1} + \delta_{\ell m}^{\ell_1 m} + (1 \pm 1)\delta_{\ell n}^{\ell_1 n}$$

$$(x_{k^2\ell}^{m^2n}|x_{k_1^2\ell_1}^{m^2n_1}) = -\delta_{\ell\ell_1}^{nn_1} + (1 \pm 1)\delta_{\ell n}^{\ell_1 n_1} \quad \lVert \quad (x_{k^2\ell}^{m^2n}|x_{\ell^2k}^{m^2n}) = \varepsilon_{k\ell} - \delta_{kk}^{k\ell} - \delta_{\ell\ell}^{k\ell} + 2\delta_{mm}^{k\ell} - \delta_{km}^{\ell m} + \delta_{nn}^{k\ell} \pm \delta_{kn}^{\ell n}$$

$$(x_{k^2\ell}^{m^2n}|x_{\ell^2k}^{m^2n_1}) = \delta_{k\ell}^{nn_1} \pm \delta_{kn}^{\ell n_1} \quad \lVert \quad (x_{k^2\ell}^{m^2n}|x_{\ell^2k_1}^{m^2n}) = -\delta_{kk_1}^{k\ell} \quad \lVert \quad (x_{k^2\ell}^{m^2n}|x_{k^2\ell}^{n^2m_1}) = -\delta_{mn}^{mm_1}$$

$$(x_{k^2\ell}^{m^2n}|x_{k^2\ell}^{n^2m}) = -\varepsilon_{mn} + 2\delta_{kk}^{mn} - \delta_{km}^{kn} + \delta_{mn}^{\ell\ell} - \delta_{mn}^{mm} - \delta_{mn}^{nn} \pm \delta_{\ell m}^{\ell n} \quad \lVert \quad (x_{k^2\ell}^{m^2n}|x_{k^2\ell_1}^{n^2m}) = \delta_{mn}^{\ell\ell_1} \pm \delta_{m\ell}^{n\ell_1}$$

$$(x_{k^2\ell}^{m^2n}|x_{k_1^2\ell}^{m_1^2m}) = -\delta_{mm_1}^{m_1n} \quad \lVert \quad (x_{k^2\ell}^{m^2n}|x_{\ell^2k}^{n^2m}) = -\delta_{k\ell}^{mn} + (1 \pm 1)\delta_{km}^{\ell n} \quad \lVert \quad (x_{k^2\ell}^{m^2n}|x_{k_1^2k}^{m^2n}) = -\delta_{kk_1}^{k_1\ell}$$

Propriétés de symetrie pour les permutations d'indices.

Symboles : S singulet ; T triplet ; +1 symetrique ; −1 antisymetrique.

$k^2 \to mn$: echange $m - n$

S	+1
T	−1

$k\ell \to m^2$: echange $k - \ell$

S	+1
T	−1

$k\ell \to mn$ singulet

Fonction	1	2
echange $k-\ell$	+1	−1
echange $m-n$	+1	−1

$k\ell \to mn$ triplet

Fonction	1	2	3
echange $k-\ell$	+1	−1	−1
echange $m-n$	−1	−1	+1